

修士学位論文

題名：単層カーボンナノチューブフィルム
のゼーベック係数：試料長依存性

指導教授 真庭 豊 教授

令和 2 年 1 月 10 日 提出

首都大学東京大学院

理学研究科 物理学 専攻

学修番号 18844426

氏名 日高 彰彦

学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 日高 彰彦

論文題名：単層カーボンナノチューブフィルムのゼーベック係数：試料長依存性

【研究背景・目的】 高効率で廃熱を電気エネルギーに変換する技術は、環境に優しい発電として注目されている。その中でも熱電発電は、温度差を与える熱源があれば、いかなる場所でも発電可能であるため、IoT (Internet of Things) の有益な電源として期待される。そのためには、適切な熱電材料の開発が重要である。

当研究室では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) フィルムのゼーベック係数 S が高い値を持つことを見出し[1]、軽量かつ柔軟な熱電材料の候補物質であることを指摘した。SWCNT フィルムは Fig.1 に示すように、SWCNT が束になった有限長のバンドルとバンドル同士の接点からなる。先行研究においては、SWCNT フィルムの S は、その大きさ、SWCNT の直径依存性、温度依存性が SWCNT バンドル一本の性質として理解できることを示唆している[2,3,4]。すなわち、バンドル同士の接点は、SWCNT フィルムの S に重大な影響を与えないように思われる。そこで、本研究では、バンドル同士の接点のバルクの S への寄与を直接明らかにすることを目的とし、SWCNT フィルムの S の試料長依存性を測定した。

【実験方法】 まず、有限長のバンドルが 1 次元的に繋がったモデル計算を行い、SWCNT フィルムの測定間距離（試料長）をバンドル長まで短くすることで、バルクの SWCNT フィルムにバンドル同士の接点の寄与を知ることができることを明らかにした。

しかし、実際に SWCNT フィルムの S の試料長依存性を測定するためには、従来の S の測定方法では困難であることが分かった。そのため、簡便に微小試料の S を決定する「比較法」を開発した。Fig.2 に、比較法の原理を示す。基板には E パターンの金属回路を蒸着し、中心電極に対して対称な下部と上部に s と r で表されるギャップを配置する。ギャップ s には S が未知の試料を、ギャップ r には S が既知の試料を、また基板端に、中心電極の延長線上にヒーターを設置する。ギャップ s と r は、ヒーターに対してほぼ対称であり、既知試料に発生する熱起電力から、未知試料が受ける温度差を算出できる。また、この温度差と未知試料両端の熱起電力から S を導出できる。参照試料には、直径 $25\text{ }\mu\text{m}$ のクロメル線を用い、未知試料としては SWCNT フィルム（名城ナノカーボンから提供された eDIPS EC1.5）を用いた。本実験では、SWCNT フィルムと電極間の接触抵抗が無視できなかったため、電極幅を考慮した試料長の解析を行った。

【実験結果】 Fig.3 に結果を示す。「比較法」を用いて、試料長 d (l_s) を $3\text{ mm}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の間で測定した。先行研究では、 $d=16\text{ mm}$ について $S=42\pm 2\text{ }\mu\text{V/K}$ が得られている[5]。

したがって、 $d=30\text{ }\mu\text{m}\sim 16\text{ mm}$ の範囲で S がほぼ一定であることがわかった。

[考察] 本実験で使用した eDIPS 試料のバンドルの長さは $30\mu\text{m}$ 以上あると推測される。モデル計算によれば、もし接点の寄与が重要であれば、バンドルの長さの数倍程度以下で S が顕著に変化することが示されており、このことから、接点とバンドルの S はほぼ等しいか、接点に生じる温度差は、バンドルに生じるものより充分小さいことが示唆される。

[結論] 簡便に微小試料の S を求める「比較法」を開発し、SWCNT フィルムの S を試料長 $d=3\text{ mm}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の間で測定した。その結果から、SWCNT バンドル間の接点は、SWCNT フィルムの S に顕著に影響しないことが分かった。今後、SWCNT フィルムにおいて、熱電性能を決める電気抵抗と熱伝導についてより詳細に調べることを有益である。

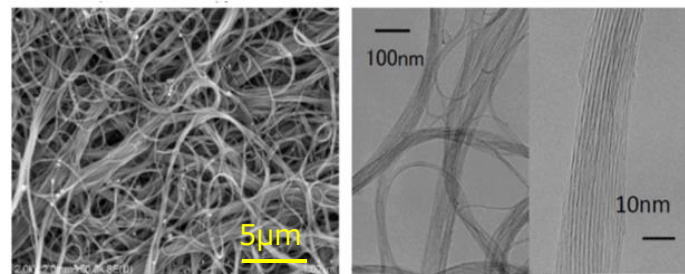


Fig.1 左) SWCNT フィルムの走査電子顕微鏡像。白い紐のようなものがバンドル。右) SWCNT バンドルの透過電子顕微鏡像。SWCNT が束になってバンドルを組んでいることがわかる。(片浦らによる測定)

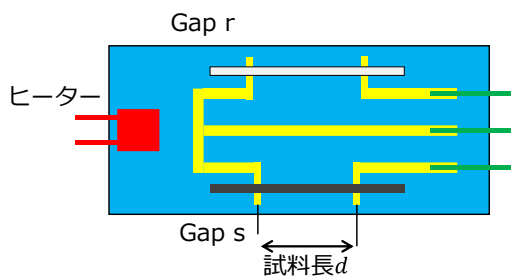


Fig.2 比較法のモデル図。白が S が既知の参照試料、黒が S が未知試料。試料と電極間の電気抵抗が大きいため、試料長として電極の中心間距離を用いた。

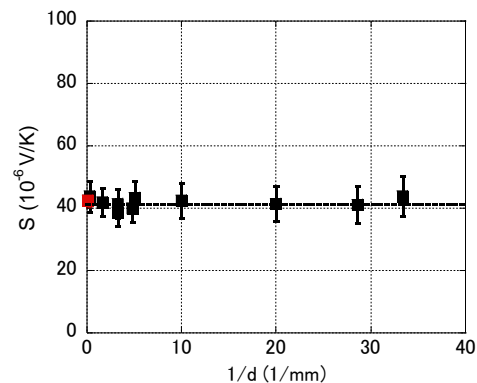


Fig.3 eDIPS EC1.5 の S の $1/d$ 依存性。赤点が熱電対での測定結果(先行研究)。点線が測定データの平均

[参考文献] [1] Y. Nakai, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **7**, (2014) 025103. [2] D. Hayashi, *et al.*, 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 025102. [3] D. Hayashi, *et al.*, 2019. *Jpn.J. Appl. Phys.* **58** 075003. [4] D. Hayashi, *et al.*, 2020. *Appl. Phys. Express* **13** 015001. [5] 沢辺健太郎, 首都大学東京大学院理工学研究科修士学位論文 (2016)

目次

第 1 章 序論

- 1-1 熱電物性
- 1-2 熱電材料について
- 1-3 SWCNT について
- 1-4 SWCNT の構造
- 1-5 SWCNT の電子状態
- 1-6 SWCNT の合成法
- 1-7 SWCNT フィルムについて
- 1-8 SWCNT フィルムの熱電性能
- 1-9 SWCNT フィルムの熱電物性
- 1-10 試料長 d 依存性のモデル計算による検討
- 1-11 研究目的

第 2 章 測定試料について

実験に用いる SWCNT 試料

第 3 章 熱電測定方法

- 3-1 2つのゼーベック係数の測定方法
- 3-2 本研究におけるゼーベック係数測定方法「比較法」
- 3-3 比較法の概要の補足データ
- 3-4 比較法の実験手順
- 3-5 比較法で用いる測定装置
- 3-6 比較法の測定方法
- 3-7 比較法の確認

第 4 章 実験結果

SWCNT フィルムのゼーベック係数 S の試料長 d 依存性

第 5 章 考察

SWCNT フィルムのゼーベック係数 S の試料長 d 依存性の考察

第 6 章 結論

第 7 章 補足

7-1 eDIPS EC1.5 の SEM 像

7-2 バルクでの SWCNT フィルムのパワーファクターの測定方法

7-3 測定される電圧に電極幅が与える効果（クロメル線）

7-4 カーボンナノチューブフィルムの測定間距離を短くした場合のモデル
計算 パターン 2

参考文献

謝辞

第 1 章 序論

1-1 熱電物性

熱電物性とは、熱を電気エネルギーに変換するゼーベック効果に関する物性である。この熱電物性を用いた熱電発電は、工場や乗り物、または体温などありとあらゆる熱を電気エネルギーに変換できることから、その有効性は計り知れない。この熱電発電を実現するには、熱を効率よく電気エネルギーに変換することができる良い熱電材料が必要になる。良い熱電材料の条件を知るために、基本的な熱電物性について記述する。

ゼーベック効果とは、物質に温度差を与えると起電力が生じる現象であり、その指標はゼーベック係数 S で表される。 S は

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$

で表される。ここで、 ΔT は物質の温度差（ $\Delta T = T_{hot} - T_{cold}$ ）、 ΔV は物質の温度差に対する熱起電力である。ゼーベック係数の符号は、キャリアによって決定する。キャリアが電子である n 型半導体は、 S が負である。一方キャリアがホールである p 型半導体は、 S が正である。

熱電変換によって得られる単位温度当たりの発電量の指標としてパワーファクター P があり、 P は、

$$P = \frac{S^2}{\rho}$$

で表される。 ρ は物質の電気抵抗率である。

さらに、熱電材料の変換効率を表す指標として無次元性能指数 ZT があり、 ZT は、

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$$

で表される。 κ は熱伝導率と T は絶対温度である。

熱電材料を実用化するためには、この ZT が 1 以上が必要とされており、良い熱電材料はゼーベック係数 S が大きいだけでなく、電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ が小さいことが条件である。

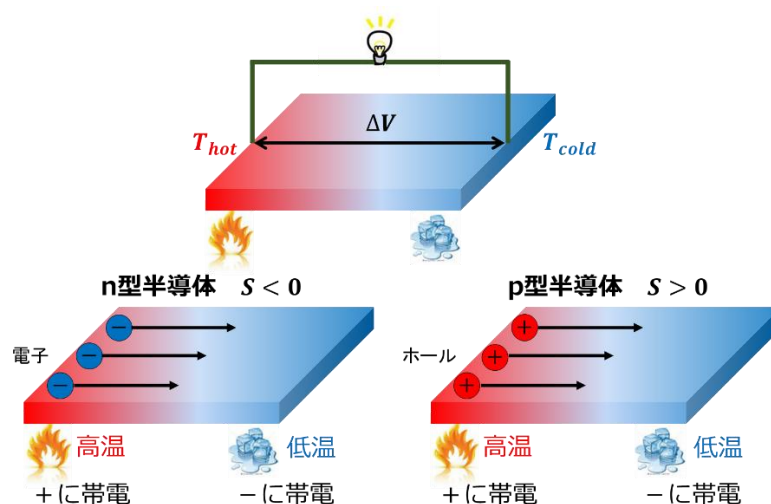


Fig.1-1 温度差によるキャリア移動：ゼーベック効果。

1-2 熱電材料について

実用的な熱電発電を可能にするデバイス作製のために、様々な熱電材料が研究されている。現在、一般的に実用化されている熱電材料は無機材料である Bi-Te 系化合物であり、 $S \sim 200 \mu\text{V/K}$ 、 $P \sim 4000 \mu\text{W/mK}^2$ 、 $ZT \sim 1$ と高い熱電変換性能を示している。しかし、この Bi-Te 系は共にレアメタルであり非常に高価であること、大面積化をすることが困難であること、強い毒性を持つこと、柔軟性がなく曲面に素子を十分に接触させることが困難であること、高温時に耐久性に課題があることが挙げられる[1]。このような課題があり、有機系熱電材料が研究されている。有機系熱電材料の特徴として、材料が豊富な資源であること、軽量、柔軟性、大面積化が容易であることが挙げられるが、腐食性がある。本研究では、有機系熱電材料の一つとして、腐食性がない柔軟な単層カーボンナノチューブフィルムに注目した。この単層カーボンナノチューブは、電子が一次元上に束縛された物質であることから、優秀な熱電性能を示すことが期待されている[2]。

1-3 SWCNT について

カーボンナノチューブは炭素原子のみでできた蜂の巣構造のグラフェンリボンを円筒状に丸めた物質である (Fig.1-3-1)。層が一層の物を単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube) といい、直径が $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ 、長さが $10 \mu\text{m}$ 程度の巨大分子である[3]。また、層が2層の物を2層カーボンナノチューブ (Double Walled Carbon Nanotube) といい、多層の物を多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon Nanotube) と呼ぶ (Fig.1-3-2)。カーボンナノチューブの優れた特徴として、銅の1000倍の高電流密度体制やダイヤモンド以上の高熱伝導率などが挙げられる。これらの特徴から、エレクトロニク

分野への応用が期待されている[4]。

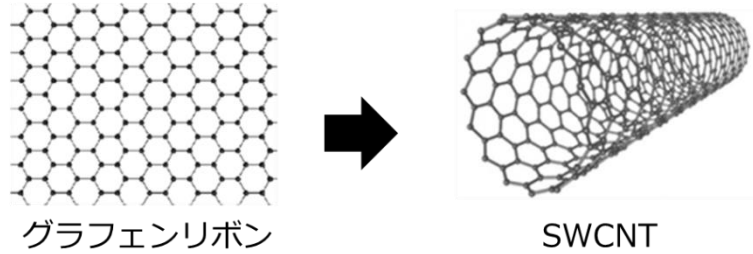


Fig.1-3-1 SWCNT はグラフェンリボンをまとめてつないだ構造をしている。

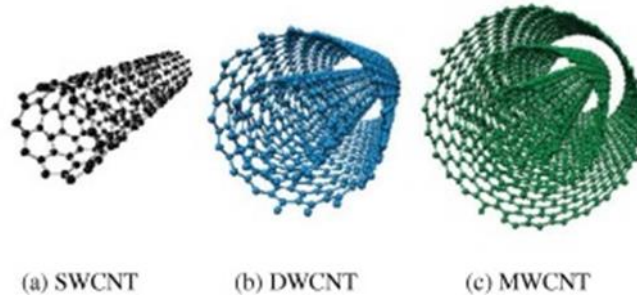


Fig.1-3-2 (a) 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) (b) 2層カーボンナノチューブ (DWCNT) (c) 多層カーボンナノチューブ (MWCNT)

1-4 SWCNT の構造

SWCNT の構造はグラフェンリボンの巻き方によって様々な構造を取り、カイラルベクトル \mathbf{C}_h によって決定される (Fig.1-4-1)。カイラルベクトル \mathbf{C}_h は

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$$

と表される。ここで、基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ であり、自然数 n, m をカイラル指数 (カイラリティ) と呼ぶ。このカイラル指数によって、カイラルベクトルが決定し、CNT の直径、円周、カイラル角はそれぞれ以下の式で表すことができる。

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

$$L \equiv |\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

ここで、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0.246 \text{ nm}$ である[5]。

また、カイラリティによって SWCNT の構造は表 1 と Fig.1-4-2 に分類される。

立体構造	カイラリティ	断面の形状
アームチェア型	$(n, n)^*$	アームチェア
ジグザグ型	$(n, 0)^{**}$	ジグザグ
カイラル(螺旋)型	(n, m)	シス・トランス混合

* (n, n) の時、 $\theta = \pm 30^\circ$ ** $(n, 0)$ の時、 $\theta = 0^\circ$

表 1 SWCNT の分類。

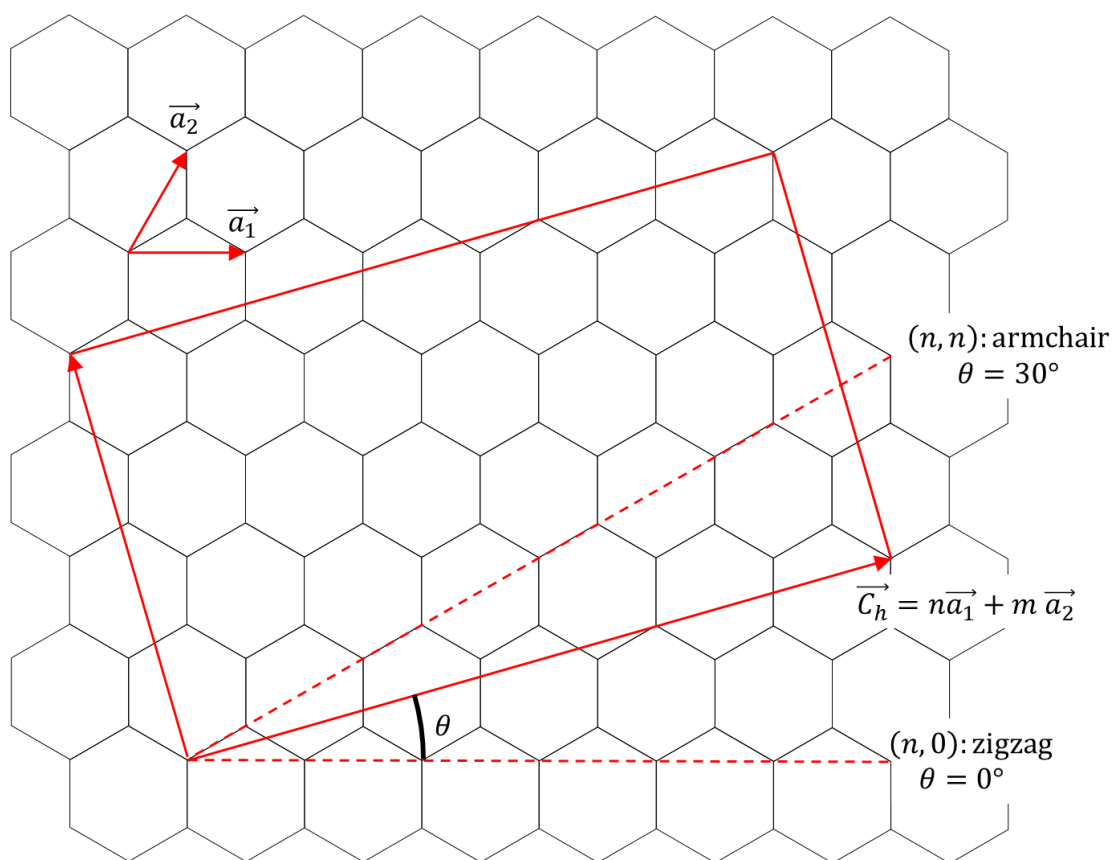


Fig.1-4-1 SWCNT はグラフェンリボンから得られる。 \vec{C}_h が SWCNT の円周になる。

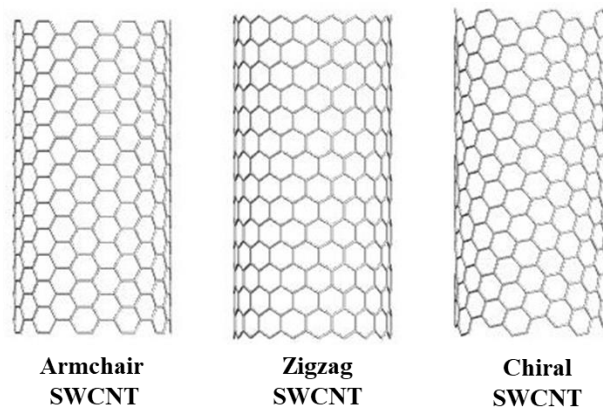


Fig.1-4-2 (左)アームチェア型 (中央)ジグザグ型 (右)カイラル型の例

1-5 SWCNT の電子状態

SWCNT の電子状態はカイラリティ(n, m)によって決まり、金属型と半導体型に分類される。SWCNT は $n - m$ が3の倍数の時に金属型になり、 $n - m$ が3の倍数でない時に半導体型になる。このことから、精製されていない SWCNT からなる系には金属型と半導体型が1:2程度の比率で混在している。SWCNT の1次元的な電子状態は曲率による変化を考えなければ、グラフェンの電子状態に、円筒にしたことによる周期的条件を課すことで求められる。グラフェンは Fig.1-5-1(a)のように、実空間で蜂の巣格子であり、波数空間の逆格子も実空間の構造を 90° 回転させた蜂の巣格子となる。第1ブリルアンゾーンは原点と逆格子を結ぶ直線の二等分線で囲まれた領域となり、Fig.1-5-1(b)のように正六角形である。この正六角形の中心を Γ 、頂点を K, K' 、辺の中心を M とする。対称性の高い Γ, K, M を結ぶ線上の電子状態を計算して、分散関係を求める。通常の電気伝導に寄与するのは、フェルミ準位付近のバンドである π バンドの電子のみである。この π バンドをタイトバインディング近似すると Fig.1-5-2 のようなバンド構造になることが分かる。Fig.1-5-2 から、グラファイトが価電子帯と伝導帯が接するゼロギャップ半導体であることが分かる。そのため、周期境界条件を満たす直線が K 点または K' 点を通る場合にギャップが無くなり金属型、通らない場合はギャップが存在し半導体型となる。

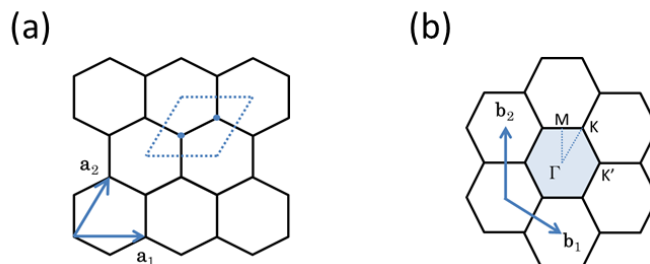


Fig1-5-1(a)グラフェンの原子構造。 (b)グラフェンの波数空間。

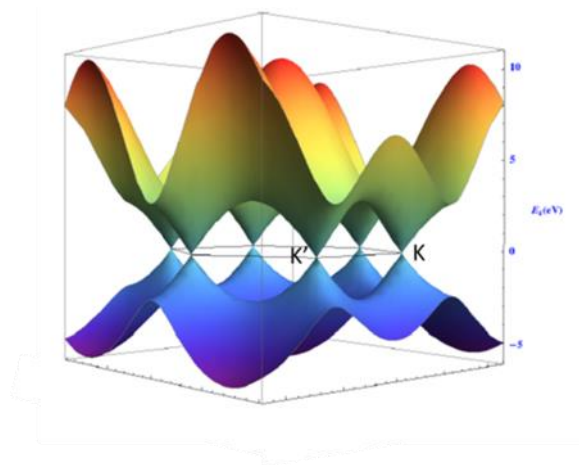


Fig.1-5-2 グラフェンのバンド図。

1-6 SWCNT の合成法

SWCNT は①アーク放電法、②レーザー蒸着法、③化学気相成長法 CVD 法、④レーザー蒸着法などにより作製される。本実験では、化学気相成長法の気相流動法的一种である eDIPS (enhanced Direct Injecton Pyrolytic Synthesis) 法によるものを使用した[6]。eDIPS 法によって、SWCNT の直径制御が広い範囲で可能である。

1-7 SWCNT フィルムについて

eDIPS 法などで合成された SWCNT はフィルムやマット状の形で得られる。Fig.1-7 にアーク放電法により作製されたフィルムの光学写真、走査電子顕微鏡 (SEM) 写真、透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。TEM 像から多数の SWCNT が束になってバンドルを形成していることが分かる。このバンドル内は様々な構造を持つ SWCNT からできていると考えられる。また、SEM 像からバンドルが複雑に絡み合ってフィルムを形成していることが分かる。したがって、SWCNT フィルムの特性は、多数の SWCNT 固有の特性だけではなく、バンドル内の SWCNT 間の内部構造及びバンドル間の接触からも影響を受けていることが考えられる。

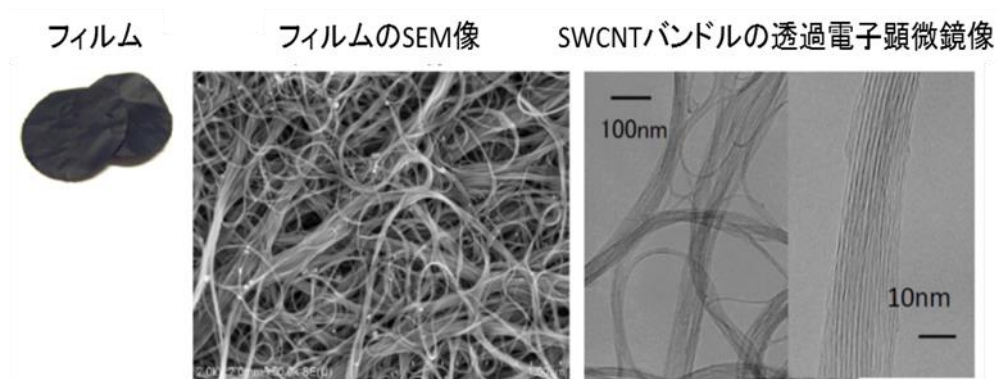


Fig.1-7 左) SWCNT フィルムの光学写真。中央) SWCNT フィルムの走査電子顕微鏡像 (SEM (Scanning Electron Microscope)像) 。右) SWCNT バンドルの透過電子顕微鏡像 (TEM (Transmission Electron Microscope)像) (片浦らによる測定)。

1-8 SWCNT フィルムの熱電性能

Fig.1-8 に当研究室で調べた SWCNT フィルムのゼーベック係数の実験結果を示す[7]。半導体型 SWCNT が増えると、 S が上昇し最大で $S = 170 \mu\text{V/K}$ という値になった。これは、 Bi_2Te_3 系熱電材料の約 $200 \mu\text{V/K}$ に匹敵する大きさである。また、最近 SWCNT ファイバーのパワーファクターが $2400 \mu\text{W/mK}^2$ 程度のものが報告されており、これも Bi_2Te_3 系熱電材料のパワーファクター $4000 \mu\text{W/mK}^2$ に匹敵する大きさである [8]。このように、SWCNT フィルムは熱電材料として、優れた性能をもっており、実用化の可能性を秘めた物質である。

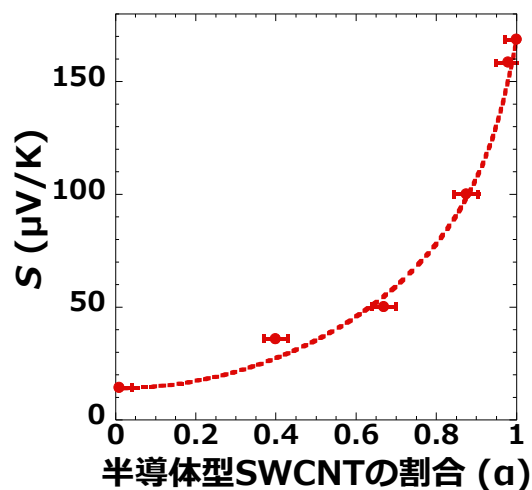


Fig.1-8 SWCNT フィルムのゼーベック係数の半導体型 SWCNT 割合依存性(実験)[7]

1-9 SWCNT フィルムの熱電物性

Fig.1-7 のフィルムの画像から、SWCNT フィルムの熱電物性も、SWCNT の性質とバンドルの内部構造とバンドル同士の接点によって決まると推測される。SWCNT フィルムの熱電物性は、フィルム内のバンドルが配向していることから、温度差をつけた場合、フィルム内部では Fig.1-9-1 に示すように主に 3 パターンのように温度差がつくと考えられる[7]。

1 つ目は、Fig.1-9-1(a)に示すようにバンドルの軸方向と垂直に温度差がかかる場合である。この時の熱電物性は、バンドルを形成する半導体型(s)-SWCNT と金属型(m)-SWCNT の性質だけではなく、半導体・半導体、半導体・金属、および金属・金属の 3 種類の接点で決まる。

2 つ目は、Fig.1-9-1(b)に示すようにバンドルが軸方向に連続的につながっているものに温度差がつく場合である。この熱電物性は、バンドルの軸方向の性質とバンドル同士の接点の性質で決まる。

3 つ目は、Fig.1-9-1(c)に示すように、バンドルが斜めに接合しているものに温度差がつく場合である。これは、Fig.1-9-1(a)と Fig.1-9-1(b)の性質を併せ持ったものとして考えられる。

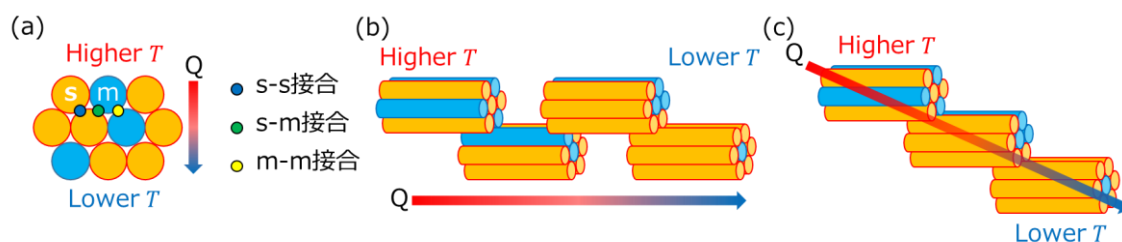


Fig.1-9-1 バンドルは半導体型(s)-SWCNT と金属型(m)-SWCNT からなるバンドルのモデル図[7]。(a)バンドルの軸方向とは垂直に温度差がつく場合。(b)バンドルが軸方向に連続して接合しているときに温度差がつく場合。(c)バンドルが斜めに接合し温度差がつく場合。

SWCNT フィルムの熱電物性を知る際に、これら 3 つをすべて考慮するのではなく、林らは、バンドルの内部構造を考慮した SWCNT バンドルの熱電物性を計算した[9][10][11]。計算では、Fig.1-9-2 に示すように、バンドルを SWCNT が並列につながった並列モデルにより計算を行っている。この計算結果は実験で調べた SWCNT フィルムのゼーベック係数の SWCNT の直径依存性、半導体・金属型 SWCNT の混合割合による S の変化、SWCNT フィルムの S の温度依存性の 3 つを合理的に説明することができる[9] [10] [11]。以下にその詳細について記述する。

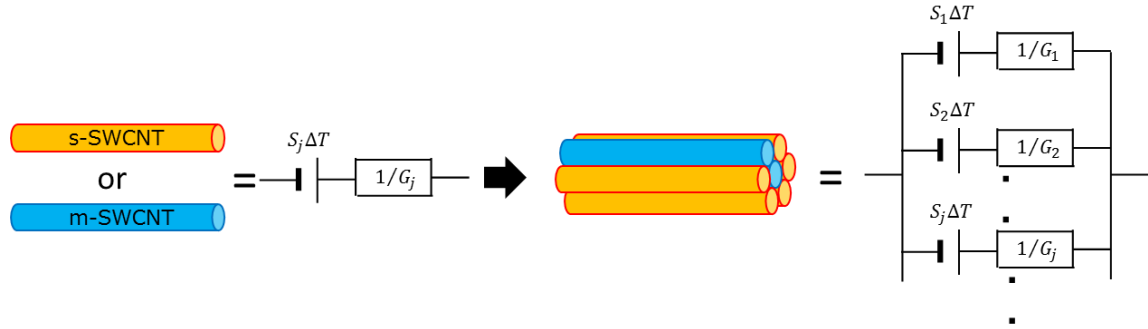


Fig.1-9-2 SWCNT のバンドルとその等価回路の図。 S_j と G_j はそれぞれ、バンドル内の j 番目の SWCNT のゼーベック係数と電気伝導度であり、 ΔT はバンドルの両端につく温度差である。

(1) SWCNT フィルムの S の直径依存性について[9,10]

Fig.1-9-3(a)は、SWCNT の平均直径が異なる 5 種類の SWCNT フィルムの S と電気抵抗率 ρ_0 の相関の実験結果である。真空中の加熱で良く脱気後、SWCNT フィルムを空气中に放置することによりキャリア数を変化させた。この結果ホールドープが起こり、 S はピークを作り、 ρ_0 は単調に減少する。Fig.1-8-3(b)は、SWCNT フィルムの S のピークの値である S_{\max} と直径 D の相関である。黒点の実験結果と赤い垂直線の計算結果から、実験結果と計算結果がほぼ一致し、 S_{\max} と直径 D に相関がないことが分かる。したがって、バンドルの S_{\max} の計算結果は SWCNT フィルムの S_{\max} 実験結果を再現している。

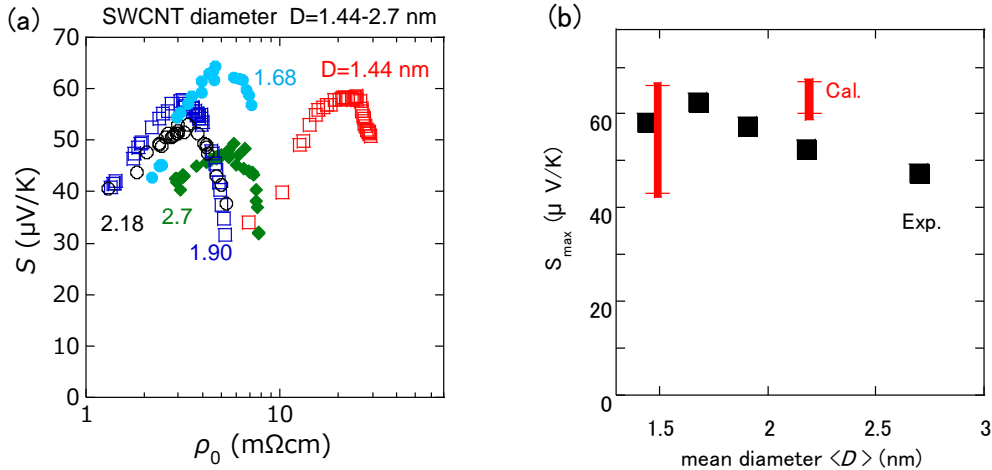


Fig.1-9-3 SWCNT フィルムのゼーベック係数 S と SWCNT の平均直径 D の相関。(a)実験での SWCNT の平均直径が異なる 5 種類の SWCNT フィルムの S と ρ_0 の相関。(b)黒点が(a)における SWCNT フィルムの S のピークの値 S_{\max} と平均直径 D の相関。赤い垂直線が SWCNT バンドルの S_{\max} の計算結果。

(2) 半導体-金属型 SWCNT の混合割合による SWCNT フィルムの S の変化について[9]

Fig.1-9-4(a)は、SWCNT フィルム内の半導体-金属型の割合を変化させたときの S と電気抵抗率 ρ の相関の実験結果である。半導体型 SWCNT の割合を増加させることによって、 S の最大値 S_{\max} が増加し、 S_{\max} に対応する ρ も値が増加している。Fig.1-9-4(b)は、SWCNT バンドル内の半導体-金属型の割合を変化させた時の S と ρ の相関の計算結果である。この計算結果は実験結果をほぼ再現している。また、グラフの実線と点線の結果が一致することから、半導体型と金属型 SWCNT の割合に変化がない場合、SWCNT の S は直径依存性がないことが分かり、Fig.1-9-3(a)の実験結果と一致する。

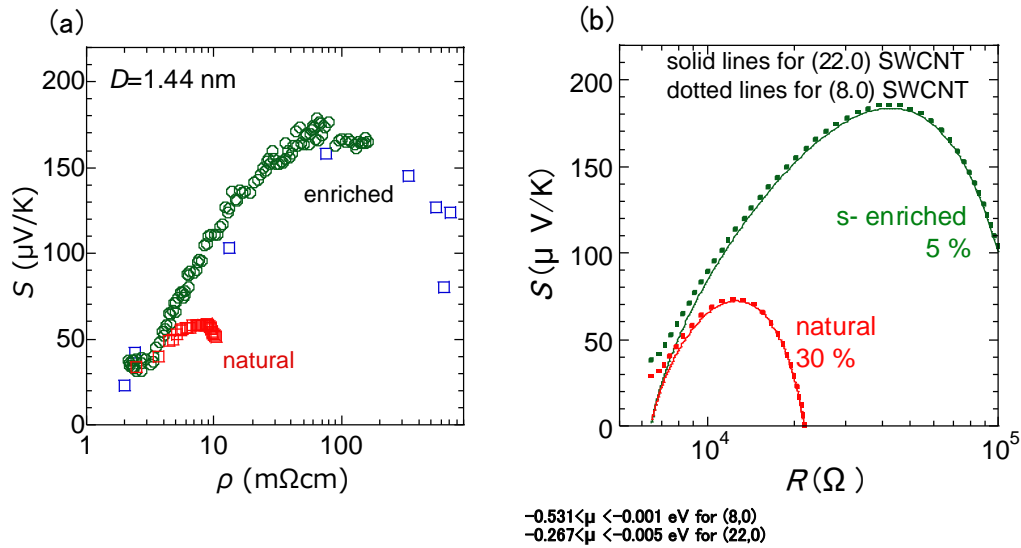


Fig.1-9-4 半導体型-金属型 SWCNT の割合を変化させたときの、 S と $\rho(R)$ の相関。

(a)SWCNT フィルム内の金属型-半導体の割合を変化させた時の実験結果。enriched が金属型の割合が約 95%。natural が金属型の割合が約 30%。(b)SWCNT バンドル内の金属型-半導体型の割合を変化させた計算結果。計算では、一本の SWCNT の抵抗値 R を求めた。s-enriched が金属型の割合が 5%。Natural が金属型の割合が 30%。実線はカイラル指数が (22,0)で直径が 1.72 nm。点線はカイラル指数が(8,0)で直径が 0.63 nm。

(3) SWCNT フィルムの S の温度依存性について[11]

Fig.1-9-5(a)は、デドープがされた状態と、その後の空气中、塩酸、硫酸、硝酸でホールドープを起し、キャリア数を変化させたときの S と温度 T の相関の実験結果である。ホールドープをすることによって、化学ポテンシャルが変化するので、それを考慮して SWCNT のバンドルの S と温度の相関を計算したものが Fig.1-9-5(b)になる。この計算結果は、おおよそ実験結果を再現していることが分かる。Fig.1-9-5(c)は、抵抗の逆数の比 G_m/G_s と温度の関係であり、実線は計算結果になる。実験結果を反映した Fig.1-9-5(b)の破線を再現するために、破線が使用された。Fig.1-9-5(d)は 300K での SWCNT フィルムの S と ρ の相関を示す。このグラフからも今までと同様に、ホールドープにより S がピークを持ち、 ρ が単調に

減少していることが確認できる。

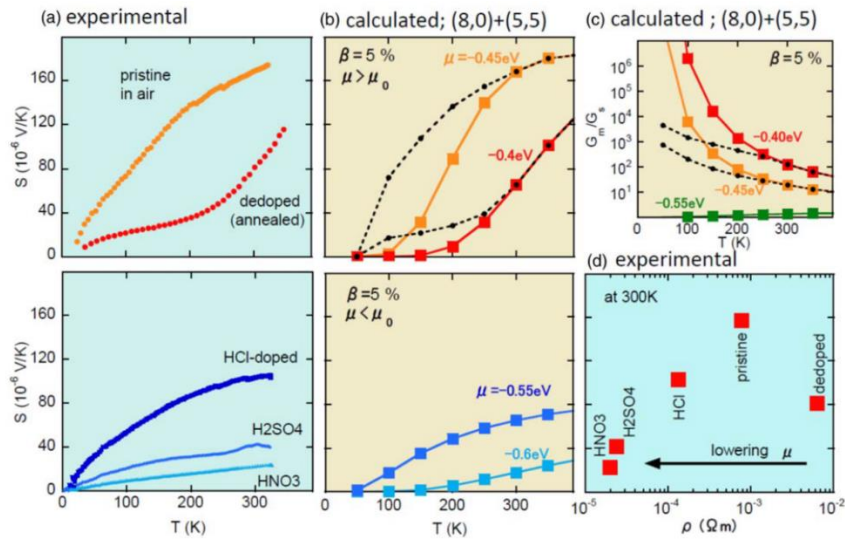


Fig.1-9-5 デドープ、空气中、塩酸、硫酸、硝酸の5つの条件下での S と温度の相関。
(a)SWCNT フィルムの実験結果。金属型 SWCNT の割合が少ないものを使用。(b)SWCNT のバンドルの計算結果。金属型 SWCNT の割合が5%で計算。(c) SWCNT バンドルの抵抗 G_m/G_s と温度の相関についての計算結果。(d)(a)の実験結果の 300K における S と ρ の相関の結果。

Fig.1-9-6(a)は、金属型 SWCNT の割合が異なる場合の SWCNT フィルムの S の温度依存性の実験結果である。温度を変化させた場合においても、Fig.1-9-4 と同じように、金属型 SWCNT の割合を増やすと SWCNT フィルムの S が減少していることが分かる。Fig.1-9-6(b)は、金属型 SWCNT の割合を変化させた場合の SWCNT バンドルの S と温度の相関の計算結果である。このグラフより、計算結果が実験結果を再現できていることが分かる。また、実験結果を再現するものが、破線である。

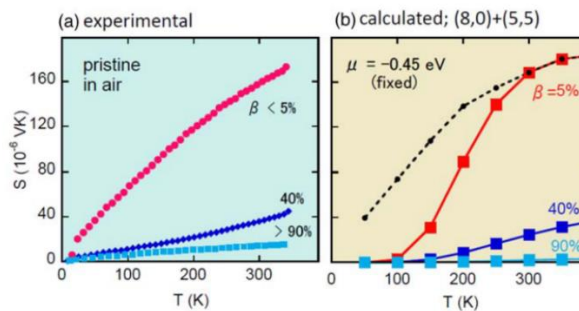


Fig.1-9-6 空气中での金属型-半導体型 SWCNT の割合を変化させた場合の S と温度の相関。
(a)SWCNT フィルムの実験結果。金属型の割合を 5%未満、40%、90%より多いもので実験。
(b)SWCNT バンドルの計算結果。空气中であるので、 $\mu = -0.45 \text{ eV}$ とし、金属型の割合を 5%、40%、90%で計算。

これらの結果は、SWCNT フィルムのゼーベック係数の SWCNT の直径依存性、半導体-金属型 SWCNT の混合割合、温度依存性がバンドル一本の性質として理解できること示唆している。すなわち、バンドル同士の接点は、SWCNT フィルムの S に重大な影響を与えないように思われる。そこで、バンドル同士の接点が SWCNT フィルムの S に影響を与えるかを直接確認するために本研究を行った。

1-10 試料長 d 依存性のモデル計算による検討

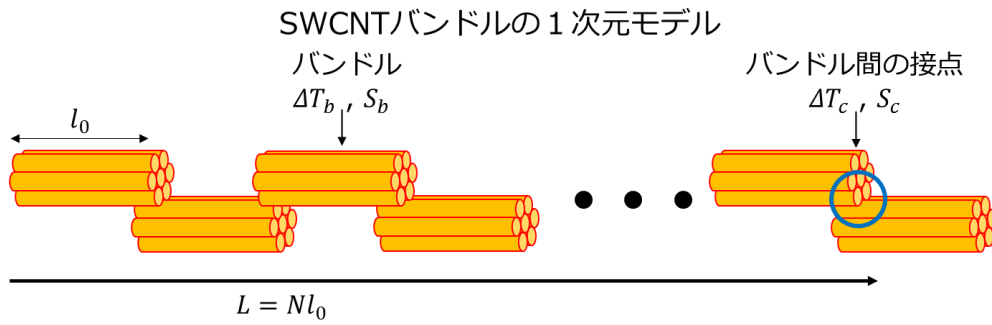


Fig.1-10-1 のように、SWCNT フィルムを長さ l_0 のバンドルが 1 次元的に連続でつながっているモデルを考える。測定間距離 $L = Nl_0$ のとき、SWCNT フィルムにつく温度差 ΔT と電圧差 ΔV は以下ようになる。

$$\Delta T = (N - 1)\Delta T_c + N\Delta T_b, \quad \Delta V = S_c(N - 1)\Delta T_c + S_b N\Delta T_b$$

ここで、バンドル同士の接触点につく温度差 : ΔT_c 、一本のバンドルにつく温度差 : ΔT_b 、バンドル同士の接触点のゼーベック係数 S_c 、バンドルのゼーベック係数 S_b とする。

したがって、長さ $L = Nl_0$ の SWCNT フィルムのゼーベック係数は、

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{S_c(N - 1)\Delta T_c + S_b N\Delta T_b}{(N - 1)\Delta T_c + N\Delta T_b} \quad (1)$$

となる。また、(1)を変形させ、

$$S = S_b \frac{(S_c/S_b)(N - 1)(\Delta T_c/\Delta T_b) + N}{(N - 1)(\Delta T_c/\Delta T_b) + N}$$

$$\therefore \frac{S}{S_b} = \frac{(S_c/S_b)(N - 1)(\Delta T_c/\Delta T_b) + N}{(N - 1)(\Delta T_c/\Delta T_b) + N} \quad (2)$$

とする。

(2)を用いて SWCNT フィルムがバルクで測定される場合の S_c/S_b 依存性を計算すると

Fig.1-10-2 が得られる。ここで、 $N = 100$ 、 $\frac{\Delta T_c}{\Delta T_b} = 0.1, 1, 10$ とした。

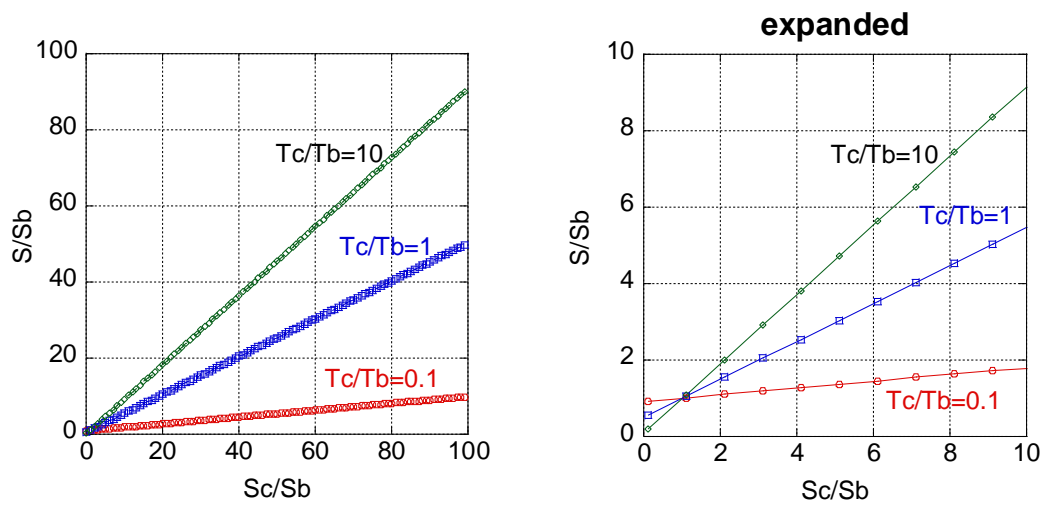
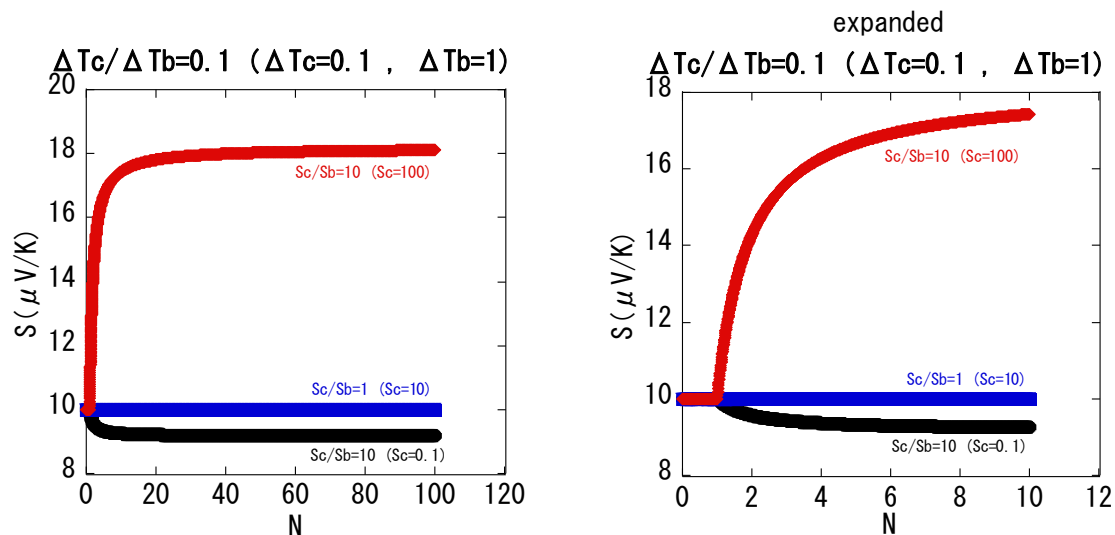


Fig.1-10-2 S/S_b と S_c/S_b の相関。試料長は $100l_0$ 。左) $0 \leq S_c/S_b \leq 100$ 右) $0 \leq S_c/S_b \leq 10$

このグラフから、 $S_c \geq S_b$ ならば、バルクの S は S_b よりも大きくなる。また、 $S_b \geq S_c$ ならば、必ず、バルクでの測定される S は S_b よりも小さくなる。したがって、バンドル同士の接点の S_c はSWCNT フィルムの S に大きな影響を与え、 S_b と S_c により、接点の寄与についての知見が得られる。また、接点につく温度差が大きいほど、 S は、 S_b よりも大きな値を取る。

次に、SWCNT フィルムの S の測定間距離依存性 (N 依存性) を調べる。

$S_b = 10$ と固定し、 $S_c = 1, 10, 100$ で変化させ、 $\frac{\Delta T_c}{\Delta T_b} = 0.1$ ($\Delta T_c = 0.1$, $\Delta T_b = 1$)と $\frac{\Delta T_c}{\Delta T_b} = 10$ ($\Delta T_c = 1$, $\Delta T_b = 0.1$)の条件で計算したものが、Fig.1-10-3 になる。



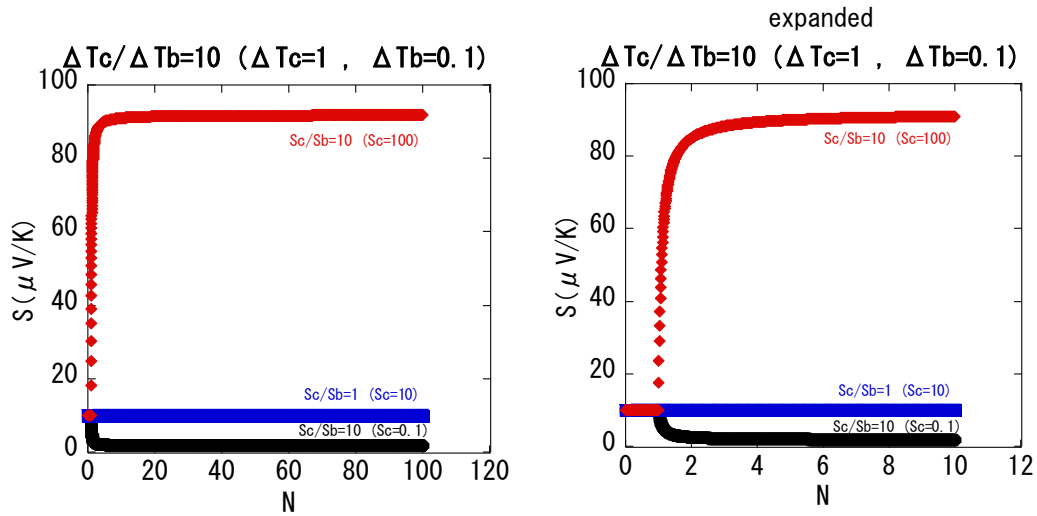


Fig.1-10-3 S と測定間距離 L の相関。上) $\frac{\Delta T_c}{\Delta T_b} = 0.1$ ($\Delta T_c = 0.1$, $\Delta T_b = 1$) 下) $\frac{\Delta T_c}{\Delta T_b} = 10$ ($\Delta T_c = 1$, $\Delta T_b = 0.1$) 左) $0 \leq L \leq 100l_0$ 右) $0 \leq L \leq 10l_0$

このグラフから、測定間距離 $L = 5l_0$ 程度までは、SWCNT フィルムの S は大きく変化しないこと、測定間距離 L を短くすることによって、接点のゼーベック係数 S_c の影響を見ることが分かる。また、測定間距離 $L < l_0$ の場合、測定されるゼーベック係数は S_b となる。

本実験で使用した SWCNT フィルムは、2-1 節で記述するように、eDIPS EC1.5 であり、Fig.1-7 の SEM 像より e-DIPS 試料のバンドルの長さ $l_0 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であると予測される。したがって、測定間距離 $L = 1.5 \text{ mm}$ 程度までは、バルクで測定した S と違いがないと考えられる。

1-11 研究目的

1-9 節で記述したように、林らの先行研究により、バルクでの SWCNT フィルムの S は、SWCNT バンドル一本の性質として理解できることを示唆しており、バンドル同士の接点は、SWCNT フィルムの S に重大な影響を与えていないように思われる。SWCNT フィルムのモデル計算によると、バルクでの SWCNT フィルムの S は、バンドルの S とバンドル同士の接触点の S の両方で決まっていることが分かった。また、測定間距離を短くすることによって、SWCNT フィルムの S はバンドルの一本の値に近づき、バンドル同士の接点の影響が見れるが示唆される。そこで、本研究では、SWCNT フィルムのゼーベック係数の試料長（測定間距離）依存性を測定することを目的とした。

第2章 測定試料について

実験に用いた SWCNT フィルム試料

本実験では SWCNT フィルム試料を用いた。試料名は、購入した会社の試料名（型番）に従い eDIPS EC1.5 と表す。1-7 節で記述した eDIPS 法で作製されたマット状の SWCNT 試料である。特徴として、曲がりやすく、布のように柔らかい素材であり、簡単に切り取ることができる。したがって、本実験でゼーバック係数 S を測定する試料に決めた。実験に用いる場合、セラミック製のピンセットで扱い、セラミック製のハサミで切り取ることで、形を整えた。購入元は名城ナノカーボンである。Fig.2-1 に eDIPS EC1.5 の写真を示す。



Fig.2-1 eDIPS EC1.5

第3章 測定方法

3-1 2つのゼーベック係数の測定方法

まず、先行研究で良く用いられているゼーベック係数の2つの測定方法の概要とメリット、デメリットについて記述する。

・熱電対を用いたゼーベック係数測定法

当研究室でSWCNT フィルムのゼーベック係数を測定していた方法である。Fig.3-1-1に概念図を示す。まず、ヒーターで試料に温度勾配を与え、その時の2点間の温度を熱電対で読み取り、温度差 ΔT を算出する。この温度測定と同時に、熱電対の一本の測定線を

用いて電圧差 ΔV を測定する。したがって、 S は、 $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ より得られる。

メリット

構造がシンプルであり、電極の接着が単純であり、バルクの試料の測定に適している。

デメリット

電極が接着できないほど小さい試料を測定することができない。熱電対の先端部分に有限の大きさ（～1 mm）があるので、小さな試料のゼーベック係数の測定に信頼性がない。

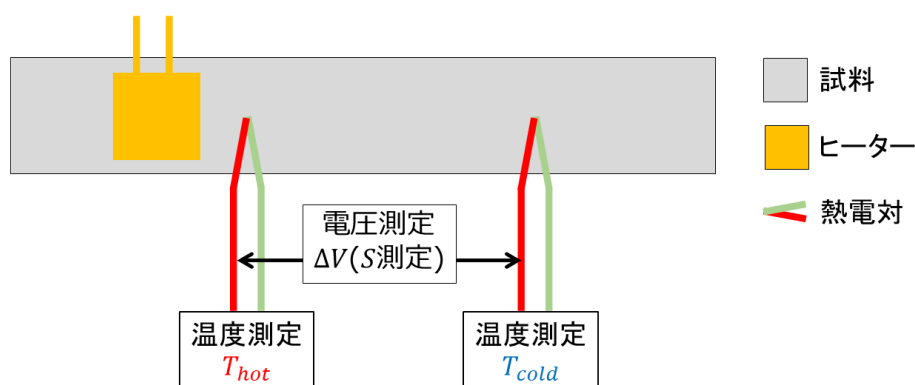


Fig.3-1-1 熱電対を用いたゼーベック係数測定法の概念図。

・金属の電気抵抗の温度依存性を用いたゼーベック係数測定方法[12]

- ① 薄くて小さい試料を測定するのによく用いられる測定方法である。Fig.3-1-2がこの測定方法の概念図であり、試料の上下に金属電極が蒸着してある。まず、基板全体を温めることなどを行い、4端子法を用いて電極①②の赤で囲った部分の金属の電気抵抗と温度の関係を調べる。次に、電極③に電流を流すことでヒーターとして試料と基板に温度勾配を与え、4端子法を用いて測定した金属の電気抵抗と温度の関係から、電極①、②（基板）の温度を読み取る。この時、もし、試料が十分に薄い場合、基板と試料の温度は等しいので、電極①②の温度は試料の温度と等しいと考えられ、試料の温度差 ΔT が求

まる。温度を読み取った後に、電圧差 ΔV を測定する。したがって、 S は、 $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$ より得られる。

メリット

薄くて小さい試料のゼーベック係数の測定に適する。

デメリット

赤い部分が試料に比べ大きい場合、電極①②（基板）の温度が試料の温度と一致しているか不明。温度測定 2 か所、電圧測定 1 か所と構造が複雑である。電極③に同じ電流を流しても、温度測定と電圧測定が同時にできないため、温度と電圧にずれがある可能性がある。4 端子法で電気抵抗を測定するために、細い電極が長い距離必要であることから、蒸着が難しい。また、細い電極は静電気で壊れやすいため、細い電極が長いこの測定法は、難しいと言える。

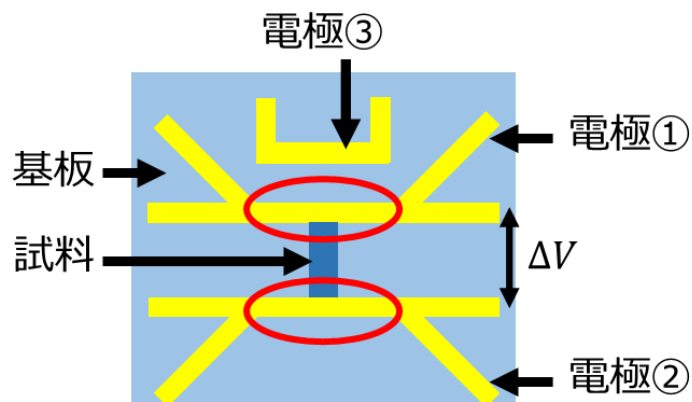


Fig.3-1-2 熱金属の電気抵抗と温度の関係を用いたゼーベック係数測定法の概念図。

本研究では、SWCNT フィルムがのゼーベック係数 S の試料長 d 依存性を測定することを目指している。したがって、熱電対を用いた測定では、測定間距離が長すぎて、小さな試料長 d 依存性を測定することができない。また、金属の電気抵抗と温度の関係を用いたゼーベック係数測定方法は測定間距離を短くすることができるが、基板作製が困難であるということが分かった。本研究では、簡便に微小試料のゼーベック係数を測定できる「比較法」を開発した。この「比較法」に近い原理の測定法はすでに製品として販売されているが、これは試料サイズが 10~2 mm までの長さしか測定ができない[13]。

3-2 本研究におけるゼーベック係数測定方法「比較法」

本章で比較法の概要とメリットについて記述する。

Fig.3-2-1 は、この測定方法の概念図になる。基板には E パターンの金属回路を蒸着しており、中心電極に対して対称に下部と上部には s と r で示されるギャップを配置する。ギャップ s に S が未知の試料、ギャップ r に S が既知の参照試料、および中心電極の延長線上の基板端に試料の温度勾配を生成するヒーターを設置した。この 2 つの試料が試料の温度=基板の温度になるほど薄く、両ギャップはヒーターに対して対称であるので、未知試料と参照試料ではほぼ同じ温度勾配を作ると仮定する。よって、ギャップ s と r での温度差は $\Delta T_s, \Delta T_r$ は、ギャップ長が十分小さいとして、 $\Delta T_s \approx (l_s/l_r)\Delta T_r$ で与えられる (3-3-1 項参照)。 l_s と l_r はそれぞれギャップ s とギャップ r の長さである。両ギャップがヒーターに対して非対称性なとき、基板上の熱流の非対称性のため、補正項 α が下の式のように導入する。

$$\Delta T_s \approx \alpha^{-1}(l_s/l_r)\Delta T_r \quad (1)$$

l_s と l_r としては、電極幅を考慮した電極間距離を用いるべきである (3-3-2)。ここで、E パターンの下部回路の電圧 V_s と上部回路の電圧 V_r は、

$$\Delta V_s = (S_0 - S_s)\Delta T_s, \Delta V_r = (S_0 - S_r)\Delta T_r \quad (2)$$

で与えられ、 S_0, S_s 及び S_r はそれぞれ E パターン電極と未知試料と参照試料のゼーベック係数である (3-3-3 項参照)。

式(1)、(2)を用いることによって

$$S_s = -\alpha \frac{l_r}{l_s} \frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} (S_0 - S_r) + S_0 \quad (3)$$

となる。これは、 S_0 が既知の場合、Fig.3-2-2 のように複数のヒーター電流について測定された ΔV_s と ΔV_r のプロットの傾き $\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)}$ から、未知試料のゼーベック係数 S_s が求められることを示す。プロットの傾きを用いたのは、 ΔV_s と ΔV_r の誤差を減らすためである。傾きは最小 2 乗法により求めた。

4 章において、比較法で測定間距離を 30 μm まで S を測定できることが分かったが、ヒーター電流を増やすことで、測定間距離を 10 μm まで短くすることができると考えられる。また、ヒーターとは反対側の基板の裏に金属板を付けることなどにより放熱すると温度勾配が大きくできることが分かっていた。したがって、より微小な試料を測定することができると考えられる。

比較法のメリット

電極の構造が容易であるため、蒸着が容易であること。電極の細い部分は両ギャップの出っ張りの部分のみなので、壊れやすい細い電極が少ない。温度差の測定が不要で、測定は電圧測定が 2 か所のみで良い。

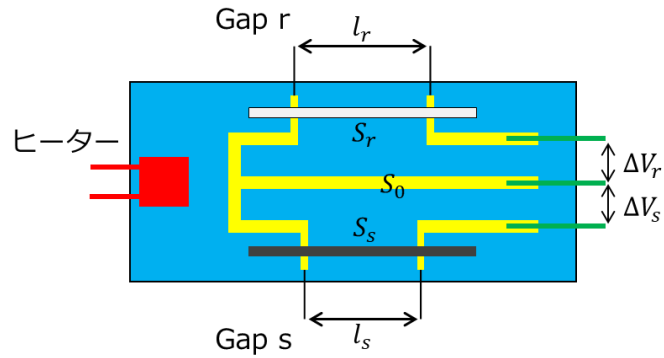


Fig.3-2-1 比較法で用いた基板。蒸着した E パターン回路（黄色パターン）、試料、および参照試料のゼーベック係数は、それぞれ S_0 、 S_s 及び S_r で示される。

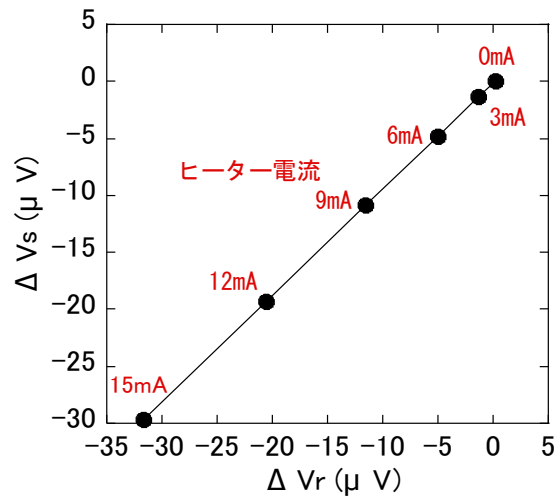


Fig.3-2-2 ΔV_s と ΔV_r のプロット。複数のヒーター電流において、 ΔV_s と ΔV_r を測定し、その傾きから S_s を求める。

3-3 比較法の補足データ

3-3-1 基板上の温度プロファイルについて

Fig.3-3-1 は、0,5,10,15 mA のヒーター電流に対する基板上の温度勾配 $T(x)$ を示している。この温度は、

$$T(x) = T_0 + \Delta \exp(-x/d)$$

で良くフィットする。ここで、 T_0 、 Δ 、 d は適合パラメーターで、 x はヒーターからの距離である。例えば、ヒーター電流が 15 mA の場合、 $T(x) = 297.1 + 6.88 \exp(-x/7.36)$ K が得られた。したがって $x = x_0 = 5.0$ mm での温度勾配は、

$$dT/dx = (-6.88/7.36) \exp(-5/7.36) \approx -0.47 \text{ K(mm)}^{-1} \text{ になる。}$$

一方、 $x_0 = 5$ mm、 $l = 4$ mm での $x_0 - l/2 < x < x_0 + l/2$ の平均温度勾配は、

$\Delta T/\Delta x = [T(x_0 + l/2) - T(x_0 - l/2)]/l \approx -0.48 \text{ K(mm)}^{-1}$ になる。

$x_0 = 5 \text{ mm}$ での dT/dx と $\Delta T/\Delta x$ の値の偏差はわずか 1% になる。したがって、 $\frac{dT}{dx} = \Delta T/\Delta x$

となる。したがって 4 mm の試料長で、 $\Delta T_s \approx (l_s/l_r)\Delta T_r$ が良く成立する。

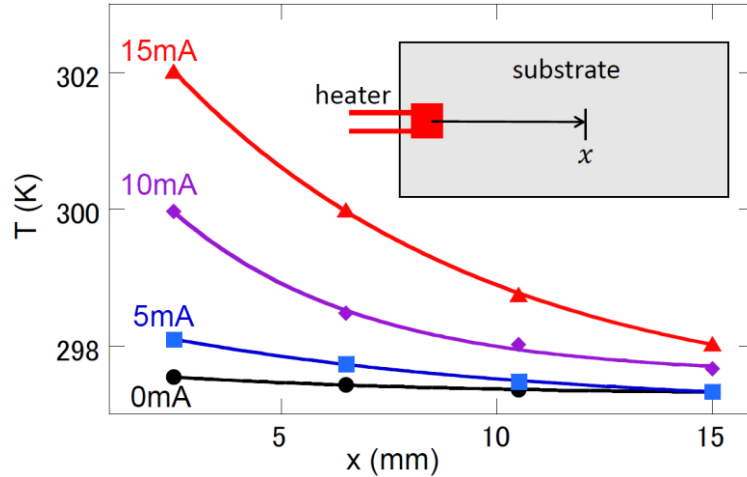


Fig.3-3-1 基板上の x での温度。実線は測定データ最小 2 乗法でフィッティングした。基板の x 軸方向の長さ 23.5 mm、 x 軸に垂直な長さ 6.3 mm、厚み 0.5 mm。

3-3-2 電極上で測定された電圧

電極上の試料の起電力は、電極上で測定される起電力に大きな影響を与える。それは、試料と、電極の電気抵抗と試料と電極間の接触抵抗の大きさによって変化する。Fig.3-3-2 の左に電極上の試料がのった概念図を示す。真ん中の図が試料と電極間の接触面を想定した等価回路がであり、右が長さ Δx での等価回路である。ここで、 $R_s \Delta x$ は、長さ Δx の部分の試料の抵抗、 $R_{Au} \Delta x$ は長さ Δx に対する電極の抵抗、 $\varepsilon \Delta x$ は長さ Δx にわたって発生する試料の熱起電力、 r は試料と電極間の長さ Δx にあたる接触抵抗である。右の等価回路で測定される試料の起電力は、 $V_{\Delta x} = \frac{(R_{Au} \Delta x + r) \varepsilon \Delta x}{R_{Au} \Delta x + R_s \Delta x + 2r}$ となる。したがって、 $R_s \Delta x \gg R_{Au} \Delta x, r$ の場合、上部電

極の下端から測定される x での電位は $V \sim 0$ になる。 $r \gg R_{Au} \Delta x, R_s \Delta x$ の場合、 x で測定される電圧は $V \sim \varepsilon \Delta x / 2$ で与えられる。 $R_{Au} \Delta x \gg r, R_s \Delta x$ の場合、 x で測定される電圧は $V \sim \varepsilon \Delta x$ となる。本実験で用いた eDIPS EC1.5 は電極上で $V \sim \varepsilon w / 2$ となることがわかった。ここで、 w は電極の幅である。すなわち、接触抵抗が十分に大きい。

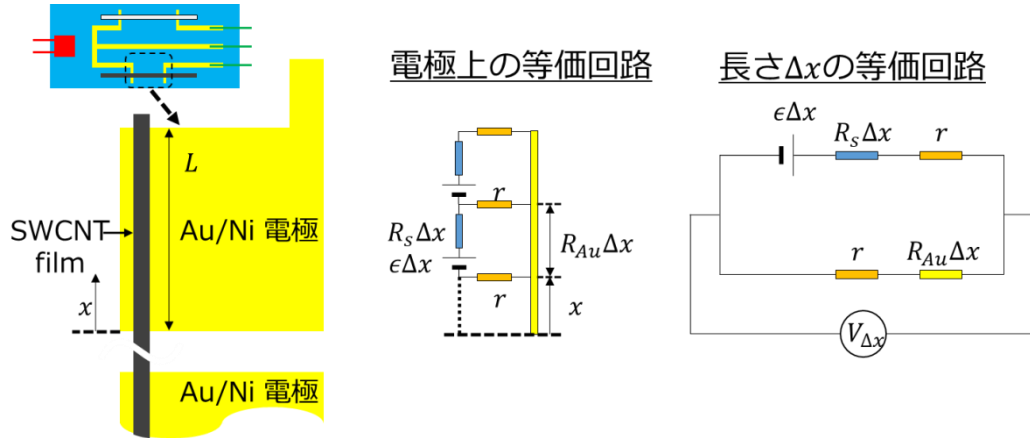


Fig.3-3-2 左) 電極上の試料の概念図。真ん中) 上部電極の接触領域内の想定等価回路。右) 長さ Δx での想定回路図。

3-3-3 E 回路で生成される熱起電力

Fig.3-3-3 において、ルート A-B-C-D-E に沿った電圧 ΔV_r は、

$$\begin{aligned}
 \Delta V_r &= - \int_A^B S_0 dT - \int_B^C S_0 dT - \int_C^D S_r dT - \int_D^E S_0 dT \\
 &= - \int_A^B S_0 dT - \int_B^C S_0 dT - \int_C^D S_r dT - \int_D^E S_0 dT + \left(\int_C^D S_0 dT + \int_D^C S_0 dT \right) \\
 &= S_0 \left(- \int_A^B dT - \int_B^C dT - \int_C^D dT + \int_D^E dT \right) - (S_r - S_0) \int_C^D dT \\
 &= (S_0 - S_r) \Delta T_r,
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 ΔT_r は D と C 間の温度差である。 $\Delta T_r = T_D - T_C$
同様に、

$$\Delta V_s = (S_0 - S_s) \Delta T_s.$$

ΔT_s は D' と C'間の温度差である。 $\Delta T_s = T_{D'} - T_{C'}$

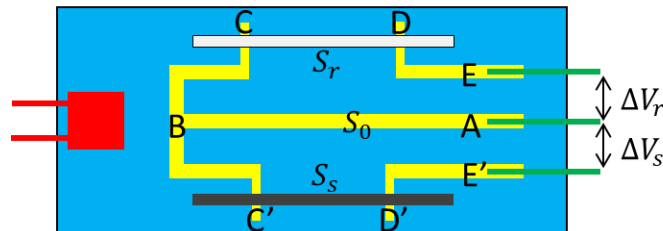


Fig.3-3-3 比較法の E タイプ回路パターンモデル図。ヒーターから十分に離れている E,A,E'の温度は等しい。

3-4 比較法の実験手順

3-4-1 比較法の基板上の Au/Ni 電極の作製方法

本実験では、基板上の測定線として非常に薄い電極(E パターン電極)を作製するために、メタルマスクとフォトリソグラフィーの 2 種類の電極作製方法を用いた。これらの電極作成方法の特徴は以下のとおりである。

- ・メタルマスク

大面積の電極を作製することが簡単である。金属蒸着時、基板とメタルマスクの隙間に金属が回り込むので、微細な電極を作成することが難しい。

- ・フォトリソグラフィー

任意の形状でメタルマスクよりも微細な電極を作成することができる。大面積で電極を作成することが難しい。

したがって、本実験では、大面積の電極が必要なため、メタルマスクで電極作製をする。電極は、Ni 0.5 nm を蒸着後、Au 20 nm を蒸着した。また、ギャップ s の長さ l_s が短い場合は、ギャップ s 部分に微細な電極が必要であるので、ギャップ s 部分以外をメタルマスクで電極を作製、ギャップ s 部分のみフォトリソグラフィーで電極作製を行った。以下にメタルマスクとフォトリソグラフィーの具体的な実験方法を記述する。

メタルマスク

実験器具

- ・基板 (ケニックス株式会社 石英ガラス板)
- ・メタルマスク (ミタニ マイクロニクス株式会社) (※1)
- ・蒸着材料の Ni (株式会社高純度化学研究所)
- ・蒸着材料の Au (田中貴金属工業株式会社)
- ・カプトンテープ (日東電工 電気絶縁用カプトンテープ P-224)

実験手順

- ① 基板をキムワイプでふき取り、基板上的ごみを取り除く。
 - ② 磁石の上に基板を置き、基板の上にメタルマスクを置く。
 - ③ カプトンテープを用いて真空蒸着機の円盤に基板を設置し、装置名 EB 蒸着で Ni0.5nm、Au20nm を蒸着する (蒸着条件は、ULVA 蒸着装置 EX-200 MH94-1092 のオペレートマニュアルを参照)。
 - ④ 基板上に蒸着した金属を傷つけないように、メタルマスクをはがす。
- (※1) Fig.3-4-1-2 に本実験で用いたメタルマスクの画像を示す。

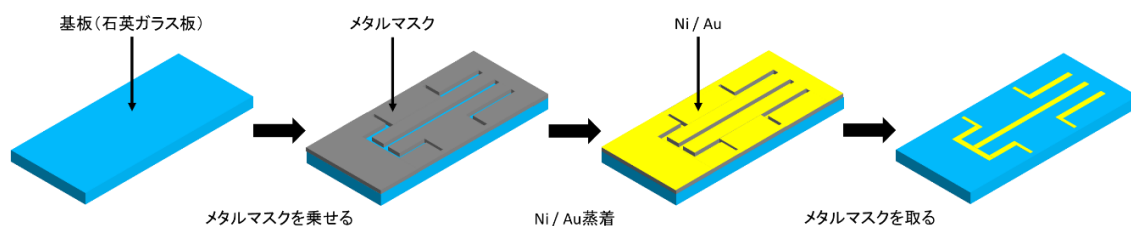


Fig.3-4-1-1 メタルマスクを用いた電極作製の工程のイメージ図。



Fig.3-4-1-2 本実験で用いたメタルマスクの光学像。すべてのメタルマスクにおいて、ギャップ r のギャップ長は 1mm であり、ギャップ部分の電極の太さが 0.1 mm で他の部分の電極の太さは、耐久性を上げるために、0.2mm である。左) ギャップ s のギャップ長が 0.5 mm。中) ギャップ s のギャップ長が 0.2 mm。右) ギャップ s のギャップ長が 0.1 mm。

フォトリソグラフィ

実験器具

- ・基板 (ケニックス株式会社 石英ガラス板)
- ・レジスト (AZ Electronic Materials AZP1350)
- ・HDMS (東京化成工業株式会社 Hexamethyldisilazane)
- ・現像液 (ミタニマイクロニクス株式会社 MR-D7)
- ・カプトンテープ (日東電工 電気絶縁用カプトンテープ P-224)

実験手順

- ① ホットプレートの上に基板を置き、100℃で 60 秒加熱することで、基板表面の吸着物を取り除く。
- ② 両面テープを用いてスピンコーターの上に基板を置き、ピペットを用いて基板の上に HDMS を滴下し、2000rpm (2000 回転/min) で 60 秒スピンコートして、基板上に均等に HDMS を広げる。(※1)
- ③ ホットプレートの上に基板を置き、100℃で 60 秒加熱する。
- ④ スピンコーターの上に基板を置き、基板上にレジストを滴下し、1250rpm で 60 秒間スピンコートして、基板上に均等にレジストを広げる。
- ⑤ ホットプレートの上に基板を置き、100℃で 90 秒加熱し、レジストを焼き固める。
- ⑥ パワーポイント上で作成したい電極の型を作成する。
- ⑦ 顕微鏡のステージの上に基板を置き、低倍率の対物レンズで露光したい場所を探し、20 倍の対物レンズを見ながら露光したい場所に電極の型の焦点を合わせる。

- ⑧ フィルターを外し、白光を 11 秒照射する。
 - ⑨ 基板を現像液の中に 60 秒間浸すことで、露光した部分のレジストを溶かす。
 - ⑩ 基板を純水に 30 秒間浸し、付着した現像液を洗浄し、窒素ガスで水滴を飛ばす。
 - ⑪ カプトンテープを用いて真空蒸着機の円盤に基板を設置し、EB 蒸着で Ni0.5nm、Au20nm を蒸着する。
 - ⑫ 基板をアセトンに 30 分以上浸すことで、レジストを溶かし、レジスト上の金属を取り除く。
 - ⑬ 窒素ガスを用いて、基板を乾燥させる。
- (※1) HDMS は基板に塗布することで基板表面を疎水性に変え、疎水性のレジストをより基板上で拡散させる。
- (※2) 本実験の場合は、長い電極が必要なため、露光を 2 度行った。よって、⑧から以下の手順で作業を行った。
- (1) 露光の際、電極の方の周辺にも少し光が当たってしまい、2 回目の露光で 1 回目の露光部分も少し露光される。したがって、11 秒から 9 秒へと露光の時間を短くする。
 - (2) 基板を現像液に長く浸し過ぎると、露光した部分の周りのレジストが必要以上にもはがれてしまうため、現像液に浸す時間は total で 60 秒程度になるようにした。よって、一回目は、基板を現像液の中に 10 秒間浸す。
 - (3) 基板を純水に 30 秒間浸し、付着した現像液を洗浄し、窒素ガスで水滴を飛ばす。
 - (4) 1 回目に露光した部分に連結するように、電極の型の焦点を合わせる。
 - (5) フィルターを外し、白光を 11 秒照射する。
 - (6) 基板を現像液の中に 60 秒間浸す。
 - (7) フォトリソグラフィーの手順⑩に戻る。

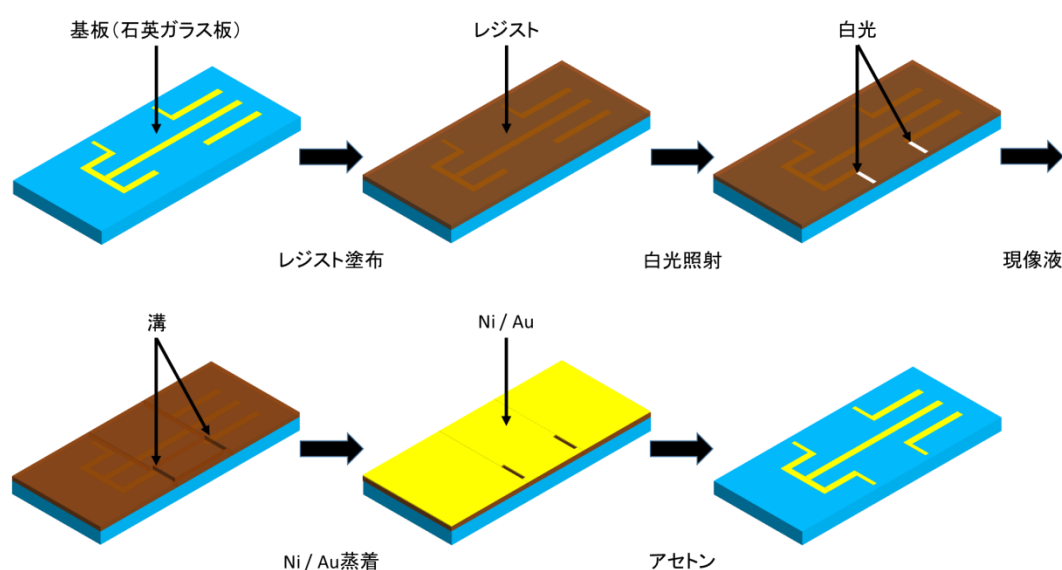


Fig.3-4-1-2 フォトリソグラフィーを用いた電極作製の工程のイメージ図。

3-4-2 基板への試料付け方

実験器具

- ・銀板（株式会社レアメタリック Silver Sheet）
- ・ヒーター（共和電業 汎用箔ひずみゲージ）
- ・カプトンテープ（日東電工 電気絶縁用カプトンテープ P-224）
- ・高熱伝導グリス（サンワサプライ株式会社 ナノダイヤモンドグリス TK-P3D）
- ・銅線（BLOCK 社 CUL $\phi = 0.1$ mm）
- ・銀ペースト（株式会社タムラ製作所 VL-10）
- ・酢酸ブチル（和光純薬株式会社 酢酸ブチル）
- ・SWCNT フィルム（名城ナノカーボン eDIPS EC1.5）
- ・エタノール（富士フィルム 和光純薬株式会社 Ethanol(99.5)）
- ・クロメル線 $\phi = 0.025$ mm（株式会社ニラコ）
- ・ワニス（CMR-Direct GE7031）
- ・コハク酸ジエチル（和光純薬株式会社 こはく酸ジエチル）

実験手順

- ① 電極が作製してある基板を用意する。
 - ② Fig.3-4-2-1、Fig.3-4-2-2 のように、段ボールで作製した穴が開いた台の上に両面テープを用いて基板の端を設置（※1）。
 - ③ カットした銀板（長さ 5 mm 幅 5 mm）の上にヒーターを付け、カプトンテープで固定（※2）。
 - ④ ③で作成した物のヒーターが接着していない面にナノダイヤモンドグリスを付け、石英ガラス板の端に接着させる。ヒーターの線はカプトンテープで固定（※2）。
 - ⑤ 導線を台の上に固定し、酢酸ブチルで溶かした銀ペーストをつまようじの先端に付け、Au/Ni 電極の端とやすりで皮膜を剥がした銅線を接着。
 - ⑥ エタノールで SWCNT フィルムを湿らせて、基板に接着。
 - ⑦ 基板の上にクロメル線を置き、クロメル線の端にワニスを垂らして固定。
 - ⑧ コハク酸ジエチルで溶かした銀ペーストを筆の毛先に付け、クロメル線と Au/Ni 電極を接着。
- （※1） 3-3-3 章から石英ガラス板は金と銅線が接続している所の 3 点の温度がすべて等しくなる必要があるので、ヒーターから 3 点の距離が十分に長くする必要がある（20 mm 程度以上）やヒーターと反対側の基板の裏に銀板を取り付けるなどの工夫が必要。今回は前者の方法を用いた。
- （※2） 穴の開いた段ボールを使用するのは、ヒーターからの熱を基板と試料以外に逃がさないようにするため。段ボールを使用したのは、加工しやすいため。
- 基板の熱伝導率1.5 (W/mK)、空気の熱伝導率0.03 (W/mK)より、ヒーターの熱はほ

ば基板上に流れる。

(※3) l_s , l_t の長さが大きく異なる場合、両ギャップ部分の試料の温度勾配が変化してしまう可能性がある。したがって、ヒーターと試料の距離を 5 mm 以上開ける、ヒーターの下に銀板を設置し、銀板と基板は熱伝導率が高い熱伝導グリースを挿入した。

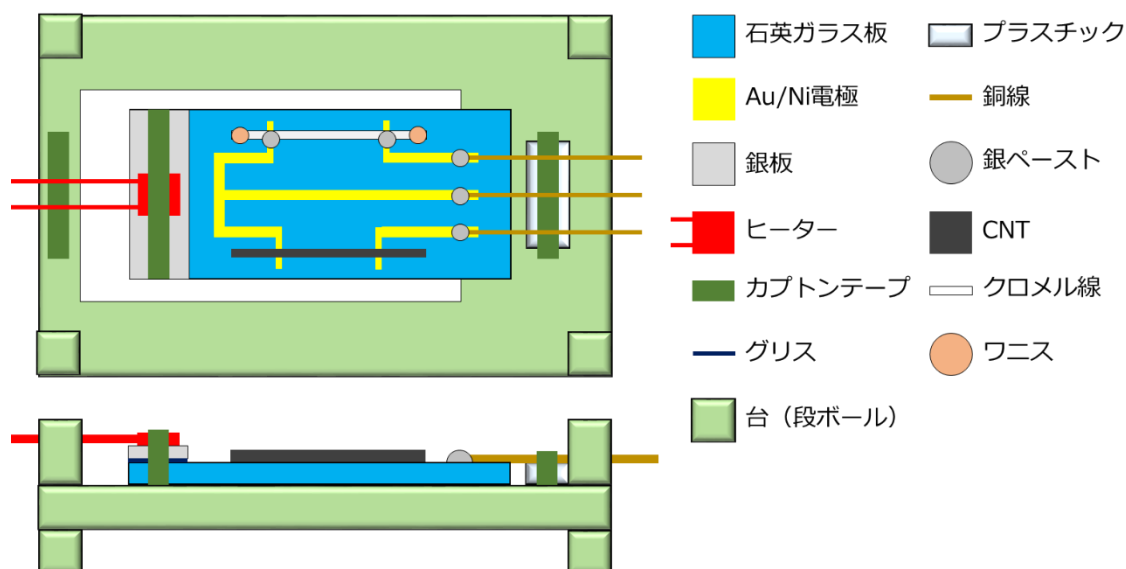


Fig.3-4-2-1 基板と基板を固定した台のモデル図。上) 上からのモデル図。下) 横からのモデル図。

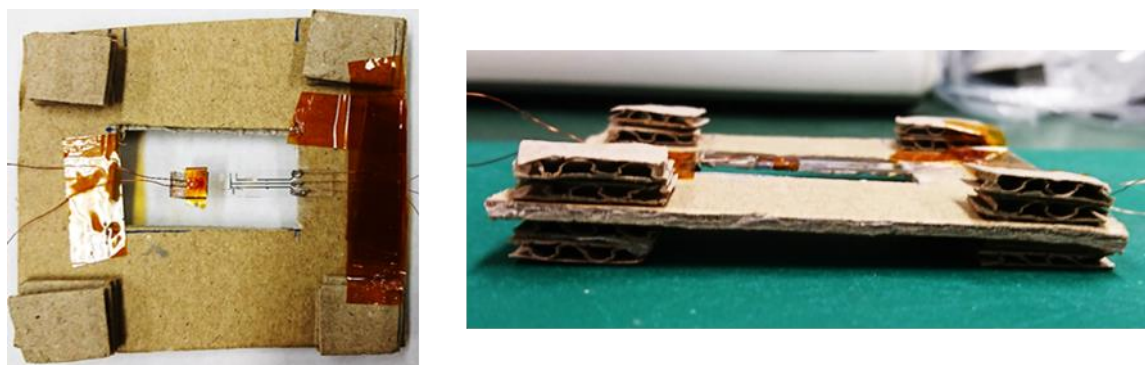


Fig.3-4-2-2 基板と基板を固定した台の画像。左) 上からの画像。右) 横からの画像。

3-5 比較法で用いる測定装置

3-5-1 本実験で用いた機器

- ・ヒーター用定電流電源：YOKOGAWA GS200
ヒーターに接続し、基板と試料に温度勾配を作る。

- ・電圧測定用ナノボルトメーター：KEITHLEY 2182A NANOVOLTMETER
 ΔV_s と ΔV_T を測定するために使用。

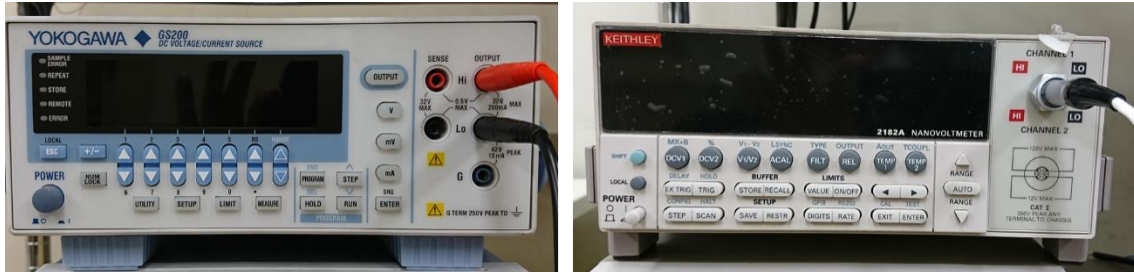


Fig.3-5-1-1 左) YOKOGAWA GS200。右) KEITHLEY 2182A NANOVOLTMETER。

3-5-2 試料と測定装置の接続方法

- ① Fig.3-5-2-1、Fig.3-5-2-2 のように試料に付いているヒーター線と測定線を番号通りにアルミボックスのターミナルの横の穴に入れ、上から回し、締める。
- ② Fig.3-5-2-1、Fig.3-5-2-2 のように、ヒーター電流の導線の先端のバナナクリップをアルミボックスのターミナルの上の穴に入れる。また、ナノボルトメーターの測定線の先端のクリップをバナナクリップの金属部分に挟む。

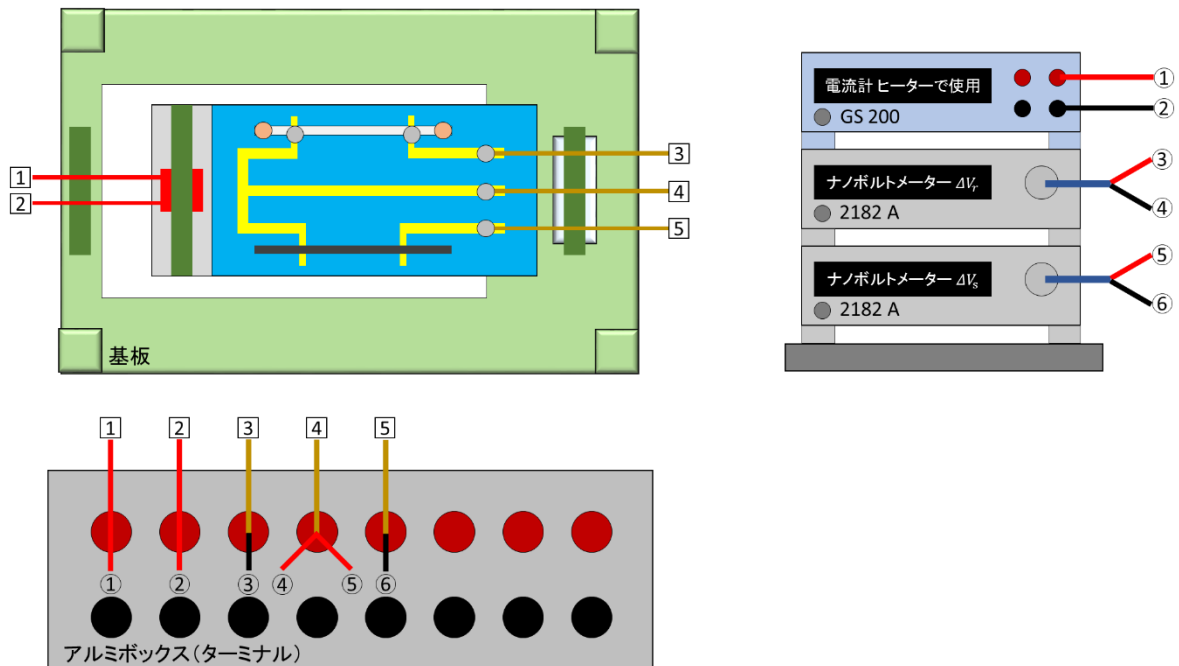


Fig.3-5-2-1 測定線とアルミボックスの接続とアルミボックスと測定装置の接続図
 上からの図

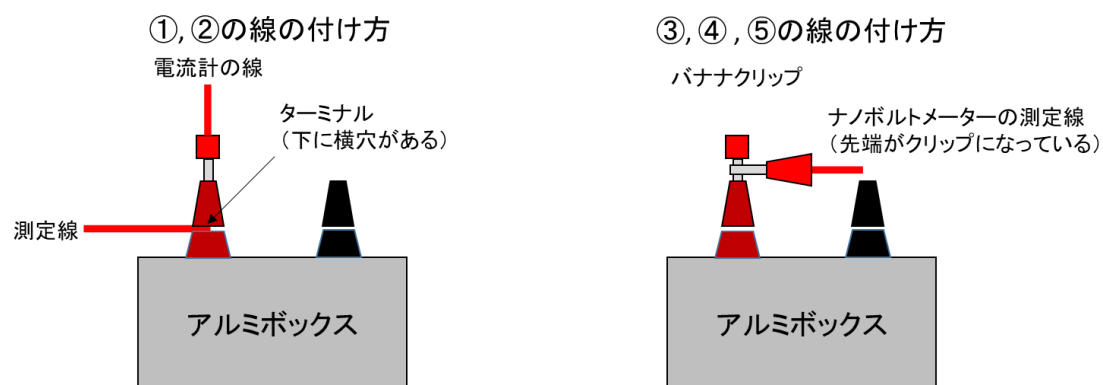


Fig.3-5-2-2 測定線とアルミボックスの接続とアルミボックスと測定装置の接続図
横からの図

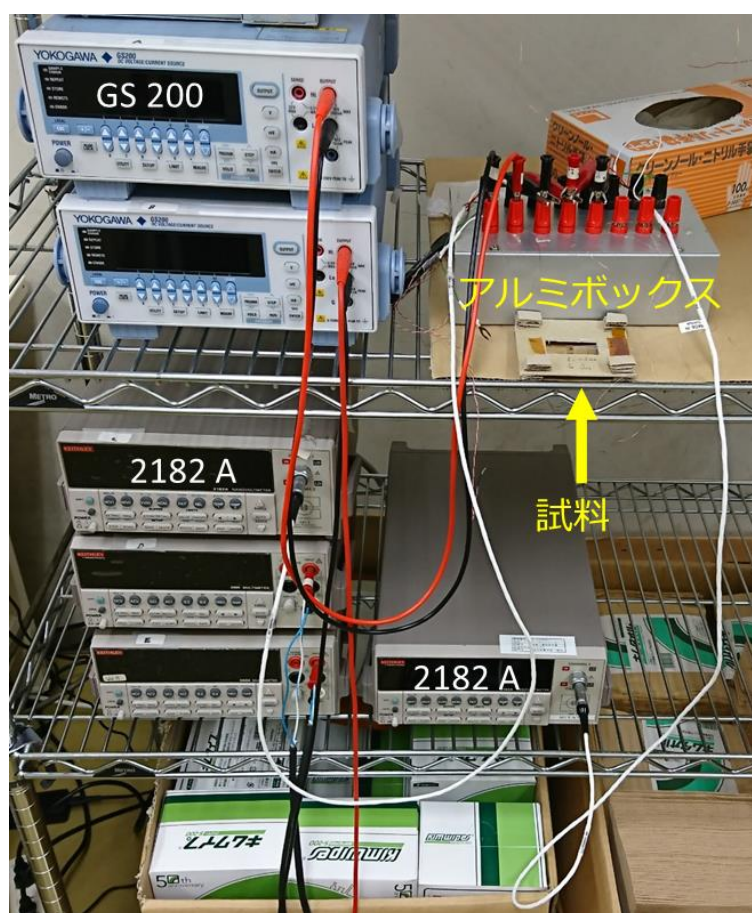


Fig.3-5-2-2 本測定で用いる器具と試料の全体の写真。

3-6 比較法の測定&解析方法

S_s の決定方法

- ① YOKOGAWA GS200 を用いて、ヒーターに 0 mA, 3 mA, 6 mA, 9 mA, 12 mA, 15 mA の電流を流し、未知試料と参照試料に温度差をつけて、ナノボルトメーターに表示される ΔV_s と ΔV_r を測定する (※1)。
- ② ΔV_s 対 ΔV_r のグラフを描き、最小 2 乗法により、傾き $\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)}$ を決定する。
- ③ 顕微鏡で取った写真から、 l_s , l_r を決定する。
- ④ 金属回路として Au を使い、 $S_0 = S_{Au} = 0 \text{ } \mu\text{V/K}$ とする。
参照試料としてクロメル線を使うことにより、 $S_r = S_{Chromel} = 22 \text{ } \mu\text{V/K}$ となる (※2)。
- ⑤ (3) 式 $S_s = -\alpha \frac{l_r}{l_s} \frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} (S_0 - S_r) + S_0$ に②,③,④の値を代入することにより、 S_s を決定する。

(※1) ギャップ s, r の長さ l_s , l_r が短い場合は、精度の高い測定をするため、試料に大きな温度差が必要になるので、ヒーター電流を大きくする必要がある。

(※2) 金を電極に使用した理由は、(3) の計算を簡略化するため。また参照試料としてクロメル線を用いた理由は、 S が大きいことから、測定値 ΔV_r が大きくなり、相対的に誤差の割合が小さくなり、精度が高い測定ができるようになるため。

S_s の誤差の見積り

- ① ΔV_s と ΔV_r の誤差を求める。具体的な誤差の求め方は、 ΔV_s と ΔV_r の値が $2\mu\text{V}$ 以下の場合は誤差を $0.1\mu\text{V}$ にし、 $2\mu\text{V}$ 以上の場合は $\frac{(2\mu\text{V 以上の結果})}{20}$ を誤差とする。
- ② ヒーター電流が最大 (15mA) の時と最小 (0mA) の時 ΔV_s と ΔV_r の誤差を含めた値で傾き $\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)}$ が最大と最小になるものを求める。
- ③ ②の傾きが最大と最小のものを (3) 式 $S_s = -\alpha \frac{l_r}{l_s} \frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} (S_0 - S_r) + S_0$ に代入し、 S_s の最大と最小を決める。
- ④ 誤差 ΔS_s は、 $\Delta S_s = \frac{((S_s \text{ の最大} - S_s) + (S_s - S_s \text{ の最小}))}{2}$ となる。

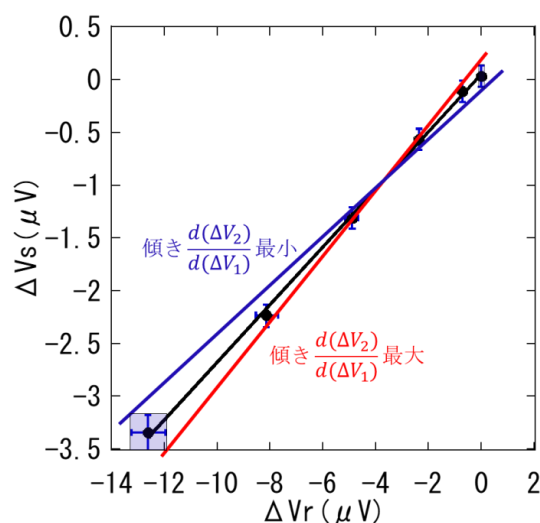


Fig.3-6 ΔV_s と ΔV_r のグラフ。ヒーター電流が最大と最小の時の傾きの最大と最小はグラフの赤線と青線で表される。

3-7 比較法の確認

3-7-1 項で、記述した比較法において未知と参照試料に S が既知のクロメル線を使って、正しい測定ができることを確認した。また、比較法で測定間距離を短くして S 測定を行う場合には、ギャップ s の長さ l_s のみを短くするだけでも良い。ギャップ s のみを小さくする理由は以下である。

- ・ギャップ r の長さ l_r の方も短くしてしまうと、測定される ΔV_r の値が小さくなり、相対的に誤差の割合が大きくなり、精度の低い測定になってしまう。
- ・ギャップ s, r の長さ l_s, l_r の両方の長さを両方小さくしてしまうと、電極作成の難易度が大幅に上がる。

また、ギャップ s の長さ l_s が短くなると、ギャップ長に対して、相対的に電極の幅が大きくなり、電極上の試料の起電力を考慮する必要がある。したがって、

3-7-2 項において、測定される電圧に電極幅が与える効果を考察した。

3-7-1 比較法の確認

試料基板情報

SiO_2 基板をダイヤモンドカッターで長さ 33.2 mm 幅 11.2 mm 厚み 0.5 mm の大きさに切り出した。切り出した SiO_2 基板の上に、カプトンテープで電極の型を作製し、Ni を 0.5 nm、Au を 20 nm を連続で蒸着することで E タイプ回路を作製した。この E タイプ回路は、下部の直線回路線と上部の直線回路線にそれぞれ $l_s = 1.32$ mm と $l_r = 1.45$ mm (電極の中心間距離) のギャップ s, r がある。その後、Fig.3-7-1-1 に示すように、未知試料とし

てクロメル線 ($\phi = 25 \mu\text{m}$)、参照試料としてクロメル線 ($\phi = 50 \mu\text{m}$) を設置した。

測定条件

ヒーター電流を 0,3,6,9,12,15 mA とし ΔV_s と ΔV_r を測定した。

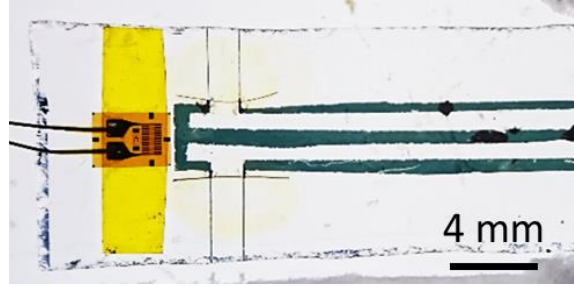


Fig.3-7-1-1 試料を設置した SiO₂ 基板画像。未知試料としてクロメル線 ($\phi = 25 \mu\text{m}$)、参照試料としてクロメル線 ($\phi = 50 \mu\text{m}$) を使用。

実験結果

Fig.3-7-1-2 は、ヒーター電流において 0,3,6,9,12,15 mA で測定された ΔV_s と ΔV_r のグラフを示す。 ΔV_s は ΔV_r で線形に変化することが分かった。比較法でゼーベック係数を求める式

$$S_s = -\alpha \frac{l_r}{l_s} \frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} (S_0 - S_r) + S_0 \text{ に Fig.4-2-2 のグラフの傾き } \left(\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} \right) = 0.94、金のゼーベック係$$

数 $S_{Au} = S_0 = 0 \mu\text{V/K}$ 、クロメル線のゼーベック係数 $S_r = S_{chromel} = 22.0 \mu\text{V/K}$ 、それぞれのギャップの長さ $l_s = 1.32 \text{ mm}$ と $l_r = 1.45 \text{ mm}$ 、と $\alpha = 1.00$ を代入することで、 $S_{chromel(\phi=25\mu\text{m})} = 22.6 \pm 2.4 \mu\text{V/K}$ という結果を得た。予想通り、 $S_{chromel(\phi=25\mu\text{m})} / S_{chromel} = S_s / S_r = 1.0$ という結果になった。これによって、比較法の検証をすることができた。なお、 l_s と l_r として、後述するように電極の中心間距離を用いた。

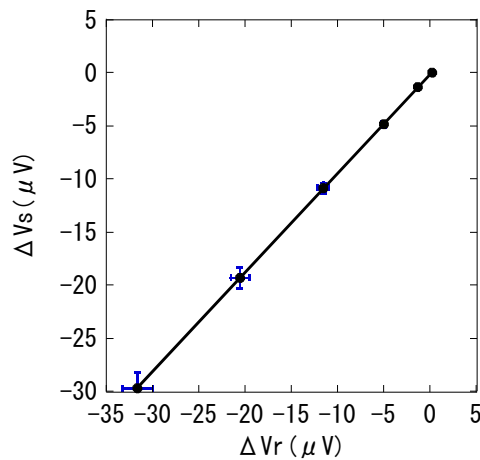


Fig.3-7-1-2 ヒーター電流において 0,3,6,9,12,15mA で測定された ΔV_s 対 ΔV_r 。

3-7-2 測定される電圧に電極幅が与える効果

実験概要

ギャップ s 側のギャップ長が同じで、電極幅が違う 2 種類のものを作成し、試料 S の結果を比較することで、測定される電圧に電極幅が与える効果の確認をした。

試料基板情報

SiO₂ 基板 (長さ 30 mm 幅 5 mm 厚み 0.5 mm) をケニックス株式会社から購入した。SiO₂ 基板上にメタルマスクとアルミ箔を設置して、ギャップ s 側の電極幅の平均が 0.03 mm になるような電極の型を作成した。また、メタルマスクとフォトリソグラフィーを用いて、ギャップ s 側の電極幅の平均が 0.16 mm になるような電極の型を作成した。電極の型を作製した上で、Ni を 0.5 nm、Au20 nm を連続で蒸着することで E タイプ回路を作製した。Fig.3-7-2-1 に示すように、未知試料と参照試料ともに SWCNT フィルムの一種である eDIPS EC1.5 を設置した。また、両ギャップ部分の試料の温度勾配を等しくするために、ヒーターと試料の距離を 5 mm 以上開け、ヒーターの下に銀板を設置し、銀板と基板は熱伝導率が良い熱伝導グリース (ナノダイヤモンドグリース) を挿入した。

測定条件

ヒーター電流を 0,3,6,9,12,15 mA とし ΔV_s と ΔV_r を測定した。

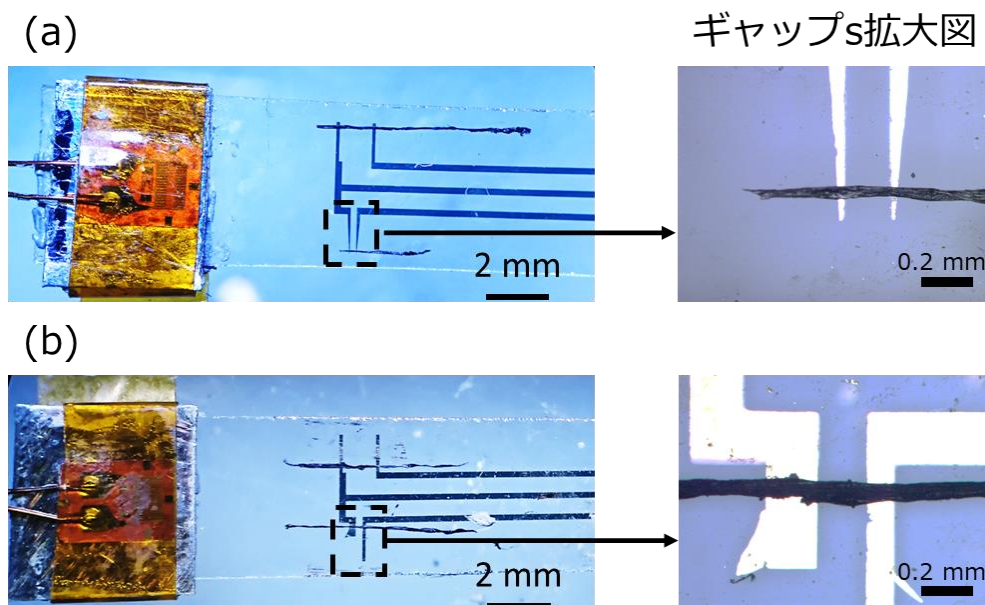


Fig.3-7-2-1 試料を設置した SiO₂ 基板画像。未知試料と参照試料ともに eDIPS EC1.5 を使用。左)基板の全体像。右) ギャップ s 部分拡大図 白い部分 : 金電極 黒い部分 : eDIPS EC1.5 a) 左の電極幅 : 0.03mm 右の電極幅 0.03mm 電極間距離 0.19 mm b) 左の電極幅 : 0.21mm 右の電極幅 0.11mm 電極間距離 0.20 mm

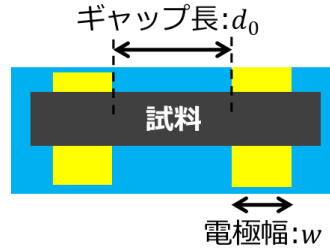


Fig.3-7-2-2 試料と試料が接している電極付近の拡大図。ギャップ長を d_0 とし、試料が乗っている電極の幅を w とする。

実験結果

Fig.3-7-2-3 は、ヒーター電流において 0,3,6,9,12,15 mA で測定された ΔV_s と ΔV_r のグラフを示す。 ΔV_s は ΔV_r で線形に変化することが分かった。比較法でゼーベック係数を求める式

$$S_s = -\alpha \frac{l_r}{l_s} \frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)} (S_0 - S_r) + S_0$$

に、金のゼーベック係数 $S_{Au} = S_0 = 0 \text{ } \mu\text{V/K}$ 、ギャップ r 側の

eDIPS EC1.5 のゼーベック係数 $S_r = S_{CNT} = 42 \text{ } \mu\text{V/K}$ (※1)、 $l_r = 1.1 \text{ mm}$ (電極間の中心間距離)、 $\alpha = 1.00$ を代入する。また、電極幅が 0.03 mm の方は、 $l_s = 0.19$ (ギャップ長 d_0)

とグラフの傾き $\left(\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)}\right) = 0.18$ 、電極幅が 0.16 mm の方は、 $l_s = 0.20$ (ギャップ長 d_0) とグ

ラフの傾き $\left(\frac{d(\Delta V_s)}{d(\Delta V_r)}\right) = 0.34$ とする。この結果、 l_s として、電極の内側の距離 (ギャップ長) を

用いた場合、電極幅が 0.03 mm の方は、 $S_s = S_{CNT} = 45.0 \pm 4.8 \text{ } \mu\text{V/K}$ で、電極幅が 0.16 mm の方は、 $S_s = S_{CNT} = 77.8 \pm 8.4 \text{ } \mu\text{V/K}$ になった。

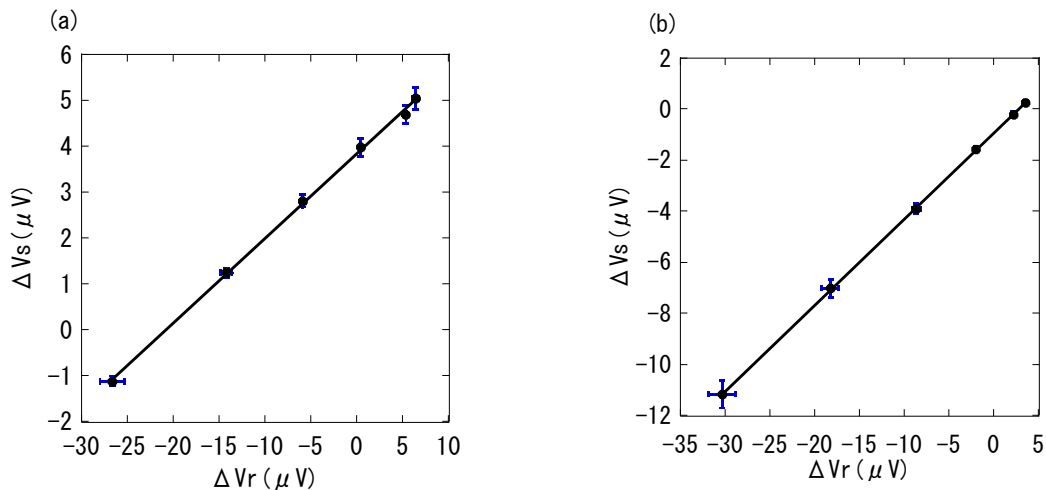


Fig.3-7-2-3 0,3,6,9,12,15mA のヒーター電流で測定した ΔV_s 対 ΔV_r

a) 電極の太さ 0.03 mm b) 電極の太さ 0.16 mm

考察

電極幅以外の条件が、すべて同じである。このことから、上記の S の値の違いは、測定される電圧に電極上の試料で発生する起電力も考慮する必要があるということを示す。したがって、したがって、有効な l_s として、 $l_s = d_0 + \Delta(2w)$ とする。ここで、 d_0 :電極幅、 $2w$:2つの電極幅の合計、 Δ :パラメータ

Δ を求めるために、eDIPS EC1.5 の S は同じ大きさと仮定して(※1)、 $S_s = -\alpha \frac{d\Delta V_s}{d\Delta V_r} \frac{l_r}{l_s} (S_{Au} - S_r) + S_{Au}$ に、電極幅が0.16mmの条件である $S_r = S_s$, $S_{Au} = 0(\mu V/K)$, $\alpha = 1$, $l_r = 1.1(\text{mm})$ と $l_s (= d_0 + 2\Delta w) = 0.2 + \Delta 0.32(\text{mm})$ 、 $\frac{d\Delta V_s}{d\Delta V_r} = 0.34$ を代入。また、測定データに5%の誤差があると考えと、

$$S_s = 0.34 \times (1.05 \sim 0.95) \frac{1.1}{0.2 + \Delta 0.32} S_s$$

$$\therefore \Delta = 0.54 \pm 0.05$$

と求まった。これは、eDIPS EC1.5において、電極上の試料で発生する起電力は、試料の起電力の半分で測定されるということを意味する。また、 $\Delta = 0.5$ とし、 $l_s = d_0 + w$ を用いると、ギャップ長が0.2 mm以上の結果において、eDIPS EC1.5 の S の結果がほぼ一致し(4章)、1-10 節のモデル計算に一致する。したがって、eDIPS EC1.5において、試料長(測定間距離)を $l_s = d_0 + w$ と定義する。また、3-3-2 節で述べたように、電極上の試料の起電力が半分で測定されることはeDIPS EC1.5と電極の抵抗の接触抵抗が大きいことが示唆される。接触抵抗が大きい理由は、SWCNT フィルムをエタノールで湿らせ、ファンデルワールス力で基板と接着させているからであると考えられる。電極と試料の接触部分の抵抗をまとめたものが Fig.3-7-2-4 である。

電極上のクロメル線においても、 $\Delta = 0.5$ となり、 $l_r = d_0 + w$ となる(7-3 節参照)。

(※1)1-10 節より、測定間距離が0.15mm以下でないとeDIPS EC1.5 の S に変化がないと考えられる。また、熱電対を用いた測定間距離16mmの結果は $S \sim 42(\mu V/K)$ である。

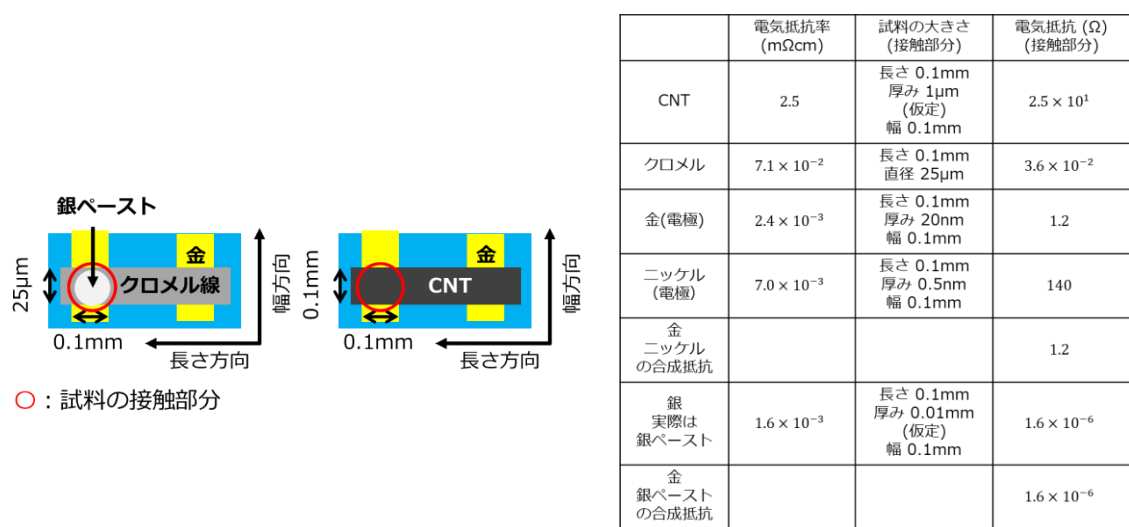


Fig.3-7-2-4 左) 電極と試料の接触部分の大きさのモデル図 右) 左の電極と試料の電気抵抗をまとめたもの

第4章 実験結果

SWCNT フィルムの S の d 依存性

実験概要

本研究の目的である SWCNT フィルムのゼーベック係数 S の試料長 d 依存性を測定する。

試料基板情報

全基板において、Ni を 0.5 nm、Au を 20 nm 蒸着することでギャップ s 、 r がある E タイプ回路を作製した。未知試料として SWCNT フィルムの一種である eDIPS EC1.5、参照試料としてクロメル線を設置した。表 1 に Fig.4-1 に対応する画像番号、SWCNT フィルムの試料長 d （ギャップ s の長さ l_s ）、石英ガラス板の大きさ、電極作製方法についてまとめている。表 1 の赤文字の部分のみ楔形電極を使用した（3-7-2 項の電極を使用）。青文字の部分は、同じ eDIPS EC1.5 を使用した。緑文字の部分は、熱電対で測定した結果である。

測定方法	熱電対	比較法										
画像番号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)
$d; w(\text{mm})$	16	3.07; 0.05	0.61; 0.11	0.31; 0.11	0.31; 0.11	0.21; 0.02	0.2; 0.11	0.1; 0.05	0.05; 0.01	0.035; 0.011	0.03; 0.01	0.03; 0.012
$1/d (\text{mm})$	0.06	0.33	1.6	3.2	3.2	4.7	5	10	20	28.6	33.3	33.3
石英ガラス板 の大きさ		長さ 32mm 幅 14mm 厚み 0.5mm	長さ 30mm 幅 5mm 厚み 0.5mm									
電極作成方法		カプトンテープ	メタルマスク					メタルマスク+フォトリソグラフィ				

表 1 試料の詳細情報

測定条件

試料長 $d = 3.07 \sim 0.1 \text{ mm}$ の基板ではヒーター電流を 0,3,6,9,12,15 mA とし、 ΔV_s と ΔV_r を測定した。また、 $l_s = 0.05 \sim 0.03 \text{ mm}$ までの基板では、試料により大きな温度差を付ける必要があるため、ヒーター電流を 0,5,10,15,20,25 mA とした。

全試料画像

全試料画像を以下にまとめる。



Fig.4-1- 本実験で使用した基板の全体像。(a)は熱電対を用いて測定した eDIPS EC1.5 の画像。(b)は比較法を用いて測定した eDIPS EC1.5 の画像。未知試料に eDIPS EC1.5 参照試料にクロメル線を試料。(e)と(k)の同一の eDIPS EC1.5 である。

実験結果

実験結果を Fig.4-2 に示す。横軸は $\frac{1}{d}$ 、縦軸は S である。 $d = 0.03 \text{ mm}$ ($1/d = 33.3(1/\text{mm})$) の一点 ($S \sim 23.6 \text{ } \mu\text{V/K}$) 以外の実験結果はほぼ同じ S を取ることが分かった。

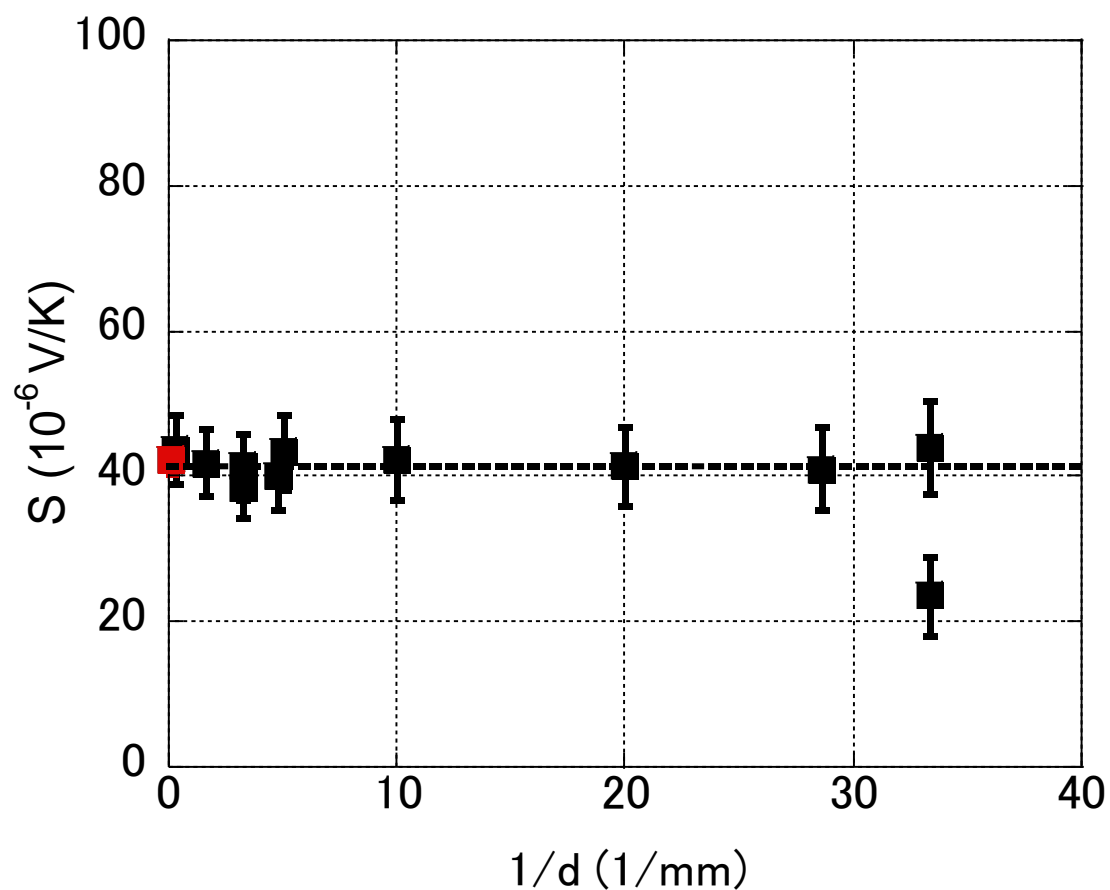


Fig.4-2 実験結果。黒点：比較法で測定した eDIPS EC1.5 の S の実験結果。赤点：比較法で測定した eDIPS EC1.5 の S の実験結果。点線： $d = 0.03 \text{ mm}$ ($1/d = 33.3(1/\text{mm})$) の一点 ($S = 23.6 \text{ } \mu\text{V/K}$) 以外を取り除いた eDIPS EC1.5 の S の実験結果の平均値。

第5章 考察

SWCNT フィルムの S の d 依存性の考察

eDIPS EC1.5 の $d = 0.03 \text{ mm}$ の $S \sim 23.6 \text{ } \mu\text{V/K}$ について

$d = 30 \text{ } \mu\text{m}$ において $S \sim 23.6 \text{ } \mu\text{V/K}$ の結果が生じ、 $S \sim 42 \text{ } \mu\text{V/K}$ と異なる値を取った理由は、2点考えられる。1点目は、eDIPS EC1.5 自体の S が変化してしまった可能性である。この $d = 30 \text{ } \mu\text{m}$ の測定で使用した eDIPS EC1.5 を Fig.4-1-1(e)の $d = 0.31 \text{ mm}$ の基板に移して測定したところ、 $S = 41.5 \text{ } \mu\text{V/K}$ であった。つまり、この eDIPS EC1.5 自体に変化はなかったと考えられる。

2点目は、比較法に問題が生じた可能性である。この測定の基板画像 Fig.5-1 を見ると中心の電極の延長線上にヒーターの中心がのっていない。これより、ヒーターの設置した場所が eDIPS EC1.5 の方に近づいており、ヒーターに対して非対称になっている。したがって、両試料の温度勾配が不一致して、 S の結果がずれてしまったと考えられる。

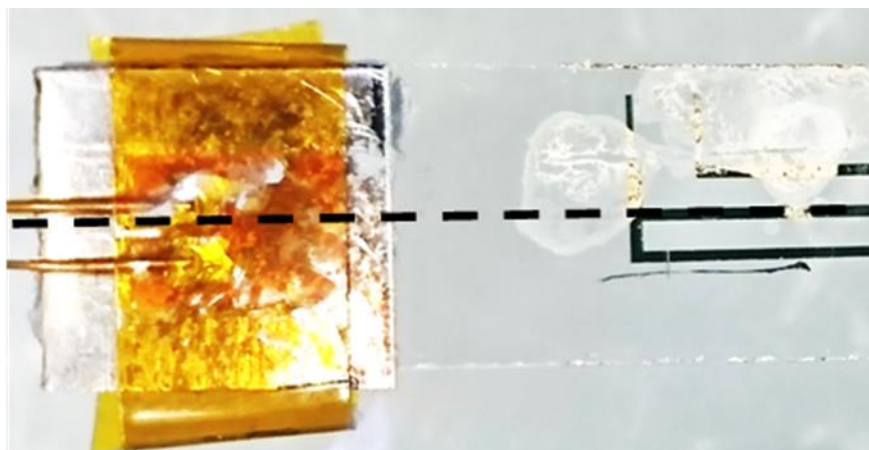


Fig.5-1 Fig.4-1-2(k)の画像の拡大像。この画像から、ヒーターが eDIPS EC1.5 側に近づいているのが分かる。

eDIPS EC1.5 の試料長 $d = 3.07 \sim 0.03 \text{ mm}$ で S の結果が一定なことについて

eDIPS EC1.5 のバンドルの長さは、 $l_0 \sim 30 \text{ } \mu\text{m}$ 程度と予測されるので、1-10 節で記述したように、バンドルとバンドル同士の接点の S に違いがあるならば、試料長 1.5 mm ($5l_0$) 以下の測定で、測定される S が顕著に変化するはずである。しかし、eDIPS EC1.5 は試料長 $d = 3.07 \sim 0.03 \text{ mm}$ の測定で S は一定だった。このことは、SWCNT バンドル間の接点は、SWCNT フィルムの S に顕著に影響しない。また、1-10 節のモデル計算より、eDIPS EC1.5 においてバンドルとバンドル同士の接点の S がほぼ等しい($S_c \sim S_b$)か、バンドルに生じる温度差が接点につく温度差よりもはるかに大きいこと($\Delta T_b \gg \Delta T_c$)が示唆する。

本実験の課題

課題 1

1-10 節で記述したモデル計算では、SWCNT フィルムはバンドルが 1 次元的に連続してつながっているものとした。しかし、実際の SWCNT フィルムは、Fig.1-7 のように、バンドルが配向してつながっている。したがって、バンドルが 1 次元的につながっている糸状か延伸させた SWCNT フィルムの S の試料長依存性を測定することで、より正確にバンドル同士の接点の影響を知ることができる。

課題 2

バンドルの長さは Fig.1-7 の SEM 像からおおよそ見積もったものであるので、バンドルの長さをより正確に知る必要がある。

第 6 章 結論

本研究の目的は、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) フィルムのゼーベック係数 S の試料長依存性を測定することで、SWCNT バンドル間の接点は、SWCNT フィルムの S に顕著に影響するかどうかを調べた。その結果を以下に記述する。

1. 簡便に微小試料の S を求める「比較法」を開発し SWCNT フィルムの一種である eDIPS EC1.5 において、試料長 $d = 3.07 \sim 0.03$ mm で S を測定した。
2. eDIPS EC1.5 は試料長によらず、 $S \sim 42$ $\mu\text{V/K}$ と一定の値をとる。
3. SWCNT バンドル間の接点は、SWCNT フィルムの S に顕著に影響しない
4. SWCNT フィルムをバンドルが一次元的に連続してつながっているものとしたモデル計算によると、上の 3 は、バンドル同士の接点の S_c とバンドルの S_b がほぼ等しいか、接点の温度差 ΔT_c がバンドルの温度差 ΔT_b に比べて十分小さいことを示唆する。
5. 今後、SWCNT フィルムにおいて、熱電物性を決める電気抵抗と熱伝導についてより詳細に調べることが有益である。

第7章 補足

7-1eDIPS EC1.5 の SEM 像

Fig.7-1 は、当研究室で撮影した eDIPS EC1.5 の SEM 像である。この eDIPS 1.5 は、比較法のように一直線になっているものを撮影した。

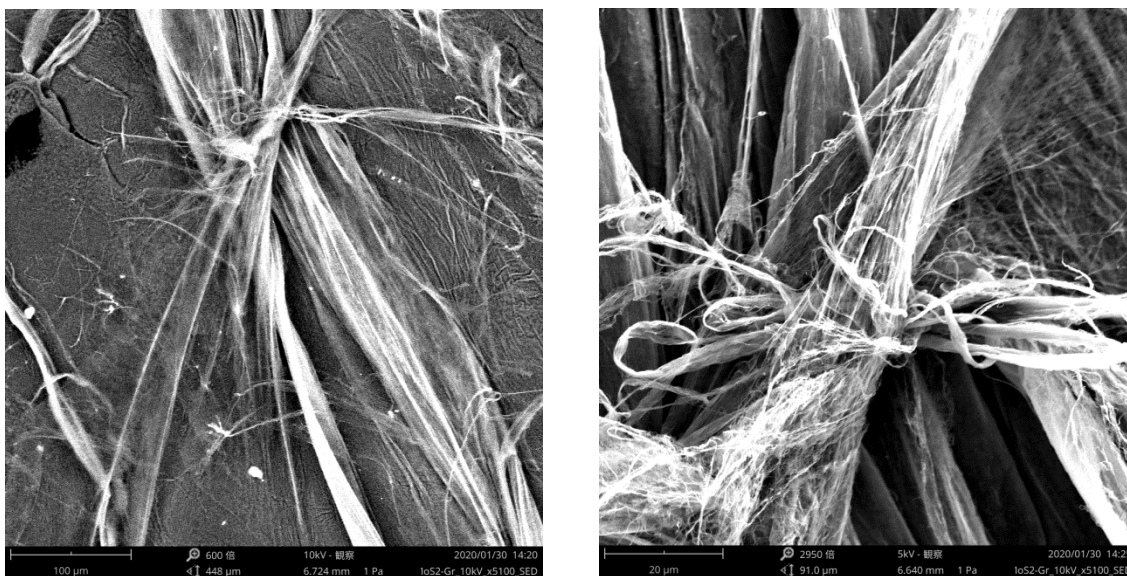


Fig.7-1 eDIPS EC1.5 の SEM 像 左) スケール 100 μm 右) スケール 20 μm

7-2 バルクでの SWCNT フィルムのパワーファクターの測定方法

試料長 16mm の eDIPS EC1.5 の測定は、パワーファクター P を求めているので、 P 測定の測定方法について記述する。

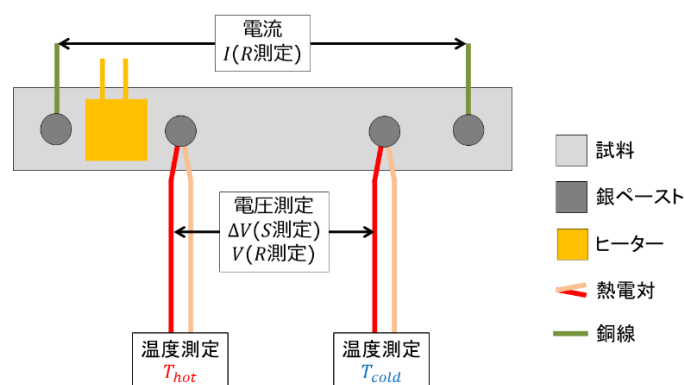


Fig. 7-2-1 パワーファクターを測定する際の試料のセッティング図

ゼーベック係数 S と電気抵抗率 ρ が測定できるように、試料に対し、温度測定、電圧測定、電流を流す銅線、温度勾配を付けるためのヒーターをセットする。

ゼーベック係数測定について

- ① ヒーターに電流を流し温度勾配を試料に付ける
- ② 熱電対を用いて試料の2点間の温度 (T_{hot} , T_{cold}) から温度差 ΔT を求める。
- ③ 同時に、電圧差 ΔV を測定する
- ④ 測定誤差をなくすために、ヒーター電流を変えて、②と③の作業を複数回実行(※)
- ⑤ Fig. 7-2-1 のように、温度差 ΔT と電圧差 ΔV のグラフの傾きと測定線のゼーベック係数を足すことにより、試料のゼーベック係数 S が分かる。

式では、 $S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{\text{測定線}}$ と表せる(※1)

(※)最小2乗法により、誤差を減らす。

(※1) Fig. 7-1-3 より、実際に熱電対を用いて測定される熱起電力は、熱電対の熱起電力も含まれるので、

$$\Delta V = -\int_{T_0}^{T_C} S_A dT - \int_{T_C}^{T_H} S_{\text{sample}} dT - \int_{T_H}^{T_0} S_A dT$$

$$= \int_{T_C}^{T_H} (S_A - S_{\text{sample}}) dT$$

If $T_H - T_C \approx \text{small}$

$$\approx (S_A - S_{\text{sample}})(T_H - T_C) \\ \equiv \Delta T$$

$$\Rightarrow S_{\text{sample}} = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_A$$

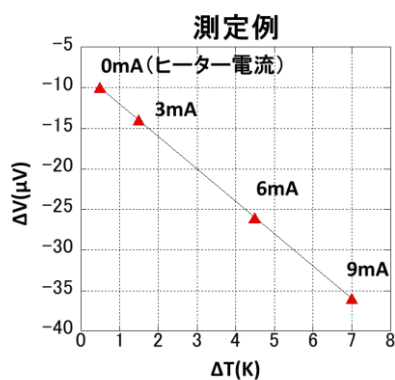


Fig. 7-2-1 測定例

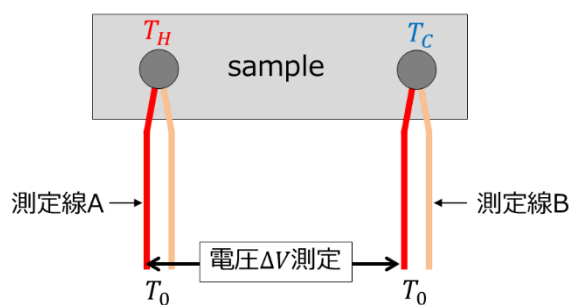


Fig. 7-2-2 熱電対と試料部の温度

電気抵抗率測定について

4 端子法を用いる。

- ① 外側の線を用いて、試料に電流（正 I 、負 $-I$ ）を流す。
- ② 測定線 A を用いて、電圧（ ΔV_+ 、 ΔV_- ）を測定する。
- ③ ②の結果は、

$$\Delta V_+ = RI + \Delta V_s$$

$$\Delta V_- = -RI + \Delta V_s$$

測定回路に生じる熱起電力などの起電力 ΔV_s を消すことにより、 R は

$$R = \frac{1}{2I}(\Delta V_+ - \Delta V_-)$$

と表せる。

- ④ 電気抵抗率 ρ は $\rho = RS/d$ より求められる。

S : 試料の断面積 d : 二つの熱電対の端子間距離

7-3 測定される電圧に電極幅が与える効果（クロメル線）

実験概要

クロメル線を設置した電極上で測定される電圧の確認を行った。

試料基板情報

SiO₂ 基板（長さ 30 mm 幅 5 mm 厚み 0.5 mm）をケニックス株式会社から購入した。
この SiO₂ 基板上に、メタルマスクを設置し、電極の型を作成し、Ni を 0.5 nm、Au20 nm を連続で蒸着することで E タイプ回路を作成した。その後、Fig.7-2-1 に示すように、未知試料と参照試料ともに eDIPS EC1.5 を設置した。また、両ギャップ部分の試料の温度勾配を等しくするために、ヒーターと試料の距離を 5 mm 以上開け、ヒーターの下に銀板を設置し、銀板と基板は熱伝導率が良い熱伝導グリース（ナノダイヤモンドグリース）を挿入した。

測定条件

ヒーター電流を 0,3,6,9,12,15 mA とし ΔV_s と ΔV_T を測定した。

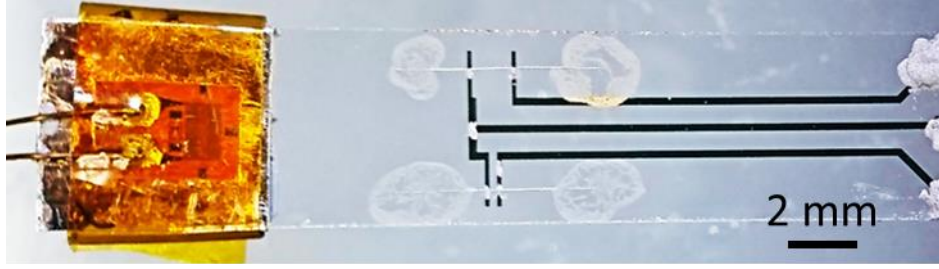


Fig.7-3-1 試料を設置した SiO₂ 基板画像。未知試料と参照試料ともに、クロメル線 (φ = 25 μm) を使用。

実験結果

Fig.7-3-2 ヒーター電においてを 0,3,6,9,12,15 mA で測定された ΔV_s と ΔV_r のグラフを示す。 ΔV_s は ΔV_r で線形に変化することが分かった。3-7 節と同様にして、クロメル線において測定される電圧に電極幅が与える効果の確認をした。

したがって、 $l_s = d_0 + \Delta(2w)$ を導入する。

ここで、 d_0 :電極の内側の距離、 $2w$:2つの電極幅の合計、 Δ :パラメータ

$$S_s = -\alpha \frac{d\Delta V_s}{d\Delta V_r} \frac{l_r}{l_s} (S_{Au} - S_r) + S_{Au} \quad \text{に} \quad S_r = S_s, S_{Au} = 0 (\mu\text{V/K}), \alpha = 1, l_r = 1.1 (\text{mm}) \quad \text{と}$$

$l_s (= d_0 + \Delta w) = 0.19 + \Delta 0.26 (\text{mm})$ 、 $\frac{d\Delta V_s}{d\Delta V_r} = 0.27$ を代入。また、測定データに 5% の誤差があると考えたと、

$$S_s = 0.27 \times (1.05 \sim 0.95) \frac{1.1}{0.18 + \Delta 0.23} S_s$$

$$\therefore \Delta = 0.51 \pm 0.06$$

クロメル線においても、電極上で測定される起電力は試料の起電力の半分 ($\Delta = 0.5$) となり、試料長 (測定間距離) を $l_s = d_0 + w$ と定義する。

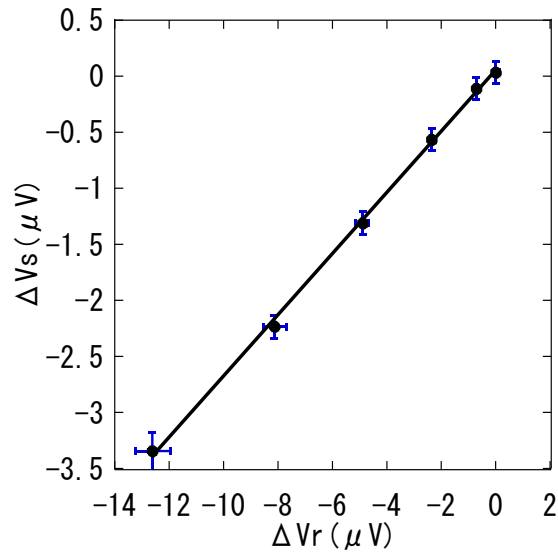


Fig.7-3-2 ヒーター電流において 0,3,6,9,12,15 mA で測定された ΔV_s 対 ΔV_r 。未知試料と参照試料ともにクロメル線を使用。

7-4 カーボンナノチューブフィルムの測定間距離を短くした場合のモデル計算 パターン 2

CNT フィルムを Fig.7-4-1 のようなモデル図と回路図とする。

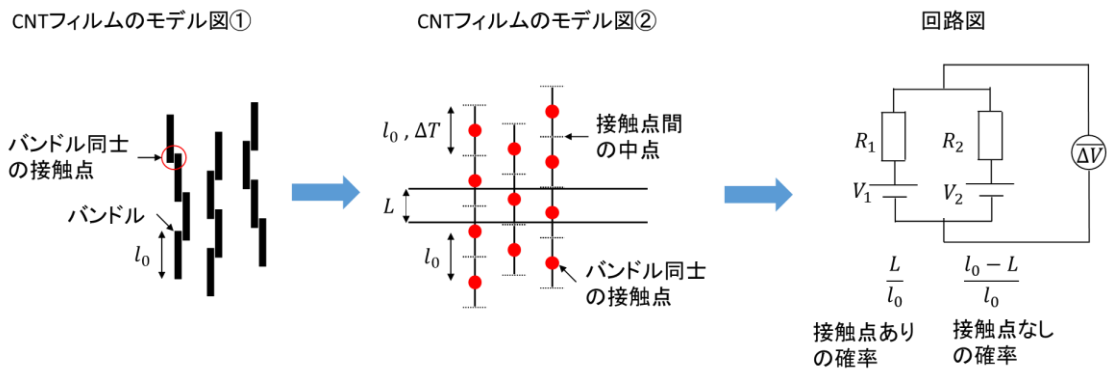


Fig.7-4-1 CNT フィルムのモデル図と回路図。モデル図①：長さ l_0 のバンドルが接触しあっているフィルムを構成している図。モデル図②：モデル図①を簡略化した図。バンドルの長さ l_0 に対して接触点 1 つある。したがって、測定間距離 $L(< l_0)$ に対して、接触点がある確率は $\frac{L}{l_0}$ 、接触点がない確率は $\frac{l_0 - L}{l_0}$ となる。回路図：モデル図②の回路図。接触点ありの場合の電圧と

電気抵抗を V_1 、 R_1 、接触点なしの場合の電圧と電気抵抗を V_2 、 R_2 とまとめた。

測定間距離 L に対して、以下のように電圧と電気抵抗がまとめられる。

接触点ありの場合の電圧と電気抵抗 $V_1 = S \frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c) + S_c \Delta T_c$, $R_1 = \rho_0 L + r_c$

接触点なしの場合の電圧と電気抵抗 $V_2 = S \frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c)$, $R_2 = \rho_0 L$

ここで、バンドルの長さ l_0 に対する温度差： ΔT 、接触点のゼーベック係数： S_c 、接触点の温度差： ΔT_c 、バンドルの接触点以外のゼーベック係数： S 、バンドルの接触点以外の温度： $(\Delta T - \Delta T_c) \frac{L}{l_0}$ 、バンドルの電気抵抗率： ρ_0 、コンタクトの電気抵抗： r_c とする。

また、回路図のように、接触点ありの確率が $\frac{L}{l_0}$ 、接触点なしの確率が $\frac{l_0-L}{l_0}$ となるので、測定

される平均の電圧 $\overline{\Delta V}$ は、ミルマンの定理から、

$$\overline{\Delta V} = \frac{\frac{L}{l_0} \frac{V_1}{R_1} + \frac{l_0-L}{l_0} \frac{V_2}{R_2}}{\frac{L}{l_0} \frac{1}{R_1} + \frac{l_0-L}{l_0} \frac{1}{R_2}} = \frac{L \frac{V_1}{R_1} + (l_0-L) \frac{V_2}{R_2}}{L \frac{1}{R_1} + (l_0-L) \frac{1}{R_2}} = \frac{LR_2 V_1 + (l_0-L) R_1 V_2}{LR_2 + (l_0-L) R_1}$$

測定間距離 L に対してついている平均の温度差 $\overline{\Delta T}$ は、

$$\overline{\Delta T} = \frac{L}{l_0} \left(\frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c) + \Delta T_c \right) + \frac{l_0-L}{l_0} \left(\frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c) \right) = \frac{L}{l_0} \Delta T_c + \frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c) = \frac{L}{l_0} \Delta T$$

以上から、計算される平均のゼーベック係数 \bar{S} は、

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \frac{\overline{\Delta V}}{\overline{\Delta T}} \\ &= \frac{\frac{LR_2 V_1 + (l_0-L) R_1 V_2}{LR_2 + (l_0-L) R_1}}{\frac{L}{l_0} \Delta T} \\ &= \frac{L(\rho_0 L) \left\{ S \frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c) + S_c \Delta T_c \right\} + (l_0-L)(\rho_0 L + r_c) S \frac{L}{l_0} (\Delta T - \Delta T_c)}{\{\rho_0 L^2 + (l_0-L)(\rho_0 L + r_c)\} \frac{L}{l_0} \Delta T} \\ &= \frac{\rho_0 L \{ LS(\Delta T - \Delta T_c) + l_0 S_c \Delta T_c \} + (l_0-L)(\rho_0 L + r_c) S(\Delta T - \Delta T_c)}{\{\rho_0 L^2 + (l_0-L)(\rho_0 L + r_c)\} \Delta T} \\ &= \frac{l_0 \rho_0 L \{ S(\Delta T - \Delta T_c) + S_c \Delta T_c \} + (l_0-L) r_c S(\Delta T - \Delta T_c)}{\{l_0 \rho_0 L + (l_0-L) r_c\} \Delta T} \end{aligned}$$

とまとめられ、

$$L = l_0 \text{ の時、 } \bar{S} = \frac{\rho_0 l_0^2 \{ S(\Delta T - \Delta T_c) + S_c \Delta T_c \}}{\rho_0 l_0^2 \Delta T} = S \frac{(\Delta T - \Delta T_c)}{\Delta T} + S_c \frac{\Delta T_c}{\Delta T}$$

$$L \rightarrow 0 \text{ の時、 } \bar{S} = \frac{l_0 r_c S (\Delta T - \Delta T_c)}{l_0 r_c \Delta T} = S \frac{(\Delta T - \Delta T_c)}{\Delta T}$$

となる。

x 軸を測定間距離 L 、y 軸を計算されるゼーベック係数とすると、Fig.7-4-2 のように表せる。

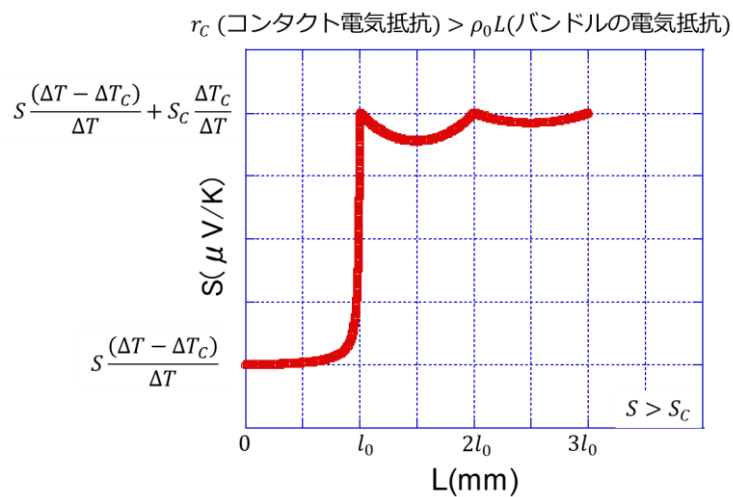


Fig.7-4-2 測定間距離 L とゼーベック係数の関係

ミルマンの定理

Fig.7-4-3 に示すように多数の並列つなぎがある場合測定される電圧 V_{ab} は、

$$V_{ab} = \frac{\frac{E_1 + E_2 + \dots}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots} \text{ となる。}$$

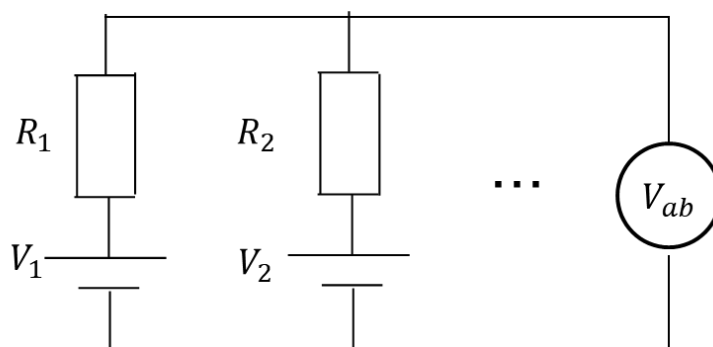


Fig.7-4-3 多数の並列つなぎがあるモデル図

参考文献

1. 独立行政法人物質・材料研究機構 調査分析レポート熱電
2. Hone, J. *et al.* Thermoelectric Power of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 80, 1042 (1998).
3. Meijo Nano Carbon Co., Ltd. [<http://www.meijo-nano.com/en/>].
4. 栗野祐二 「カーボンナノチューブの電子デバイス応用」
5. 齋藤弥八 カーボンナノチューブの材料科学入門参考
6. T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 6153 (2008).
7. Y. Nakai, *et al.*, *Appl. Phys. Express* 7, 025103 (2014)
8. W. Zhou, *et al.*, *Small*, 12, 3407-3414 (2016)
9. D. Hayashi, *et al.*, 2016 *Appl. Phys. Express* 9 025102
10. D. Hayashi, *et al.*, 2019. *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 075003.
11. D. Hayashi, *et al.*, 2020. *Appl. Phys. Express* 13 015001
12. J. Wu, H. Schmidt K. K. Amara, X. Xu, G. Eda, and B. Özyilmaz, *Nano Lett.* 14, 2730 (2014).
13. MMR Technologies、Inc [<http://www.mmr-tech.com/seebeck.php>]

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にご指導・ご協力を賜りました。深く感謝の意を示します。

指導教官として 3 年間ご指導いただきました真庭豊教授には興味深いテーマを頂き、多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。実験の方針、手順、結果のまとめ方、人に伝わりやすいスライドの作成の仕方など今後の人生に役立つことを多くご指導いただきました。心より感謝し、この場を借りて深くお礼申し上げます。

1 年間と短い間ですが、中井祐介助教授からも多くのご指導、ご鞭撻を賜りました。先生の務める大学が変わってしまっても、多くの助言を頂き、大変お世話になりました。

客野遥准教授には、PF で大変お世話になっております。この時に学んだデータの整理の仕方は大変役に立っております。

宮田耕充助教授には、実験器具やその使用方法などを教えて頂き大変助かりました。また、ゼミ等では、貴重なご意見を多くいただき、勉強になりました。大変お世話になりました。

坂本浩一助教授には、キッテルゼミで大変お世話になりました。このゼミにより、物性に関する基本的な知識が付いたと考えております。

中西先生には、研究や就活などで行き詰った時に、助言を頂きました。大変お世話になりました。

遠藤さんには、長年社会人として働いてきた貴重な経験やプライベートなことなど様々なことを教わりました。他の人から頂けないような意見を貰うことができ、大変助かりました。また、就活時には研究概要や ES を見てもらい、とてもお世話になりました。このおかげで、自分の実験がまとまり、実験を円滑に進めることができました。

秘書である野中さんには、研究室の事で大変お世話になりました。ナノ物性研究室の皆様には多くの場面で支えて頂きました。研究だけでなく、様々な場面で世話になりました。

本実験で開発した「比較法」が活躍することと共に、カーボンナノチューブが熱電材料として実用化されることを心から願っております。